Magnetische Untersuchungen am Legierungssystem AgPt

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Helmut Herberg
am 11. 6. 1979

Magnetische Untersuchungen am Legierungssystem AgPt

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Helmut Herberg

am 11. 6. 1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Voitländer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 8.10.1979

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. J. Voitländer für die Überlassung des Themas, seine ständige wohlwollende Unterstützung und zahlreiche Diskussionen.
Herrn Dipl.-Chem. J. Abart für seine Freundschaft, seinen Einsatz und seine unermüdliche Hilfsbereitschaft.
Herrn Dr. Sänger, Dr. Brüggemann und Dr. Krieger für viele hilfreiche, kritische und interessante Anregungen.

Der Fa. Degussa für die Herstellung der Legierungen und die außerordentlich großzügige Überlassung der Proben für die Messungen.
Frl. A. Holzmann für die Anfertigung der Zeichnungen und die sorgfältige Ausführung einiger Suszeptibilitätsmessungen.

Der feinmechanischen Werkstatt für tatkräftige Hilfe bei vielen kleineren und größeren Problemen.
Herrn Riemer und Herrn Cimpl für ihre Mitwirkung beim Bau der Elektronik.

		Seite
5.	APPARATIVES	34
5.1	Supraleitungsmagnet	34
5.1.1	Konzeption	34
5.1.2	Aufbau	35
5.1.3	Feldstärke und Homogenität	36
5.1.4	Stromversorgung	36
5.1.5	Probenraum	37
5.1.6	Temperaturmessung und-variation	38
5.1.7	Vakuum- und Heliumleitungen	40
5.1.8	Heliumverbrauch	42
5.2	Probenköpfe	43
5.2.1	Anforderungen	43
5.2.2	Ausführung	44
5.2.3	Probenspulen	46
5.3	Spektrometer	48
5.3.1	Anpassung	48
5.3.2	Spektrometer	51
5.3.3	PAPS-Elektronik	52
5.3.4	Puls-Elektronik	54
5.3.5	Matec-Spektrometer	54
5.4	Signalverarbeitung	55
5.4.1	Filterung	55
5.4.2	Transientenrekorder	56
5.4.3	PDP 11/10	56
5.4.4	Nicolet-Rechner	59
5.5	Magnetische Waage	59
5.6	Empfindlichkeit der gesamten Anlage	60

		Seite
6.	THEORIE	62
6.1	Allgemeines zur Abschirmung	62
6.2	Phasenverschiebungsmethode	65
6.3	Streuphasenanalyse der Knight-Verschiebung	67
6.4	Semi-empirische Phasenverschiebungen	73
6.5	Berechnungen am einfachen Potentialtopf	74
6.6	Anderson-Modell, virtuell gebundener Zustand	78
6.7	Kernresonanz am Verunreinigungsatom	85
6.8	Der Bereich konzentrierter Legierungen	87
7.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	94
7.1	Platinreiche Seite	94
7.1.1	Suszeptibilitätsmessungen	94
7.1.1.1	Das Suszeptibilitätsmaximum	94
7.1.1.2	Abbau der Suszeptibilität	96
7.1.2	Knight-Verschiebung	99
7.1.3	T_1, T_2, Ruderman-Kittel-Wechselwirkung	103
7.1.4	Ag-Resonanzen	108
7.2	Silberreiche Seite des Legierungssystems	109
7.2.1	Suszeptibilität	109
7.2.2	Kernresonanz-Messungen am Silberkern	111
7.2.2.1	T_1- und T_2-Messungen	111
7.2.2.2	Temperaturabhängigkeit der Knight-Verschiebung	113
7.2.2.3	Konzentrationsabhängigkeit der Knight-Verschiebung	115
7.2.3	SEDOR-Experimente	118
7.2.4	Messungen am Platinkern bei Ag-reichen Legierungen	121

Seite

7.2.4.1 T_1- und T_2-Untersuchungen 121

7.2.4.2 Knight-Verschiebung 124

7.2.5 Ermittlung semi-empirischer Phasenverschiebungen 128

7.2.6 Aufteilung von K und T_1 137

8. ZUSAMMENFASSUNG 148

9. ANHANG A 153

10. ANHANG B 156

11. ANHANG C 161

12. LITERATURVERZEICHNIS 167

1. EINLEITUNG

Die magnetische Kernresonanz (NMR) gehört zu den wirkungsvollsten Mitteln bei der Aufklärung der elektronischen Struktur von Metallen und Legierungen. Im Gegensatz zu Suszeptibilitäts- oder Magnetisierungsmessungen ist es möglich, kernspezifische, lokale Aussagen zu erhalten. In den letzten Jahren sind dabei Impulsverfahren in den Vordergrund getreten, da sowohl statische als auch dynamische Anteile der Hyperfeinwechselwirkung bestimmt werden können. Derartige Untersuchungen haben - insbesondere auf dem Gebiet der verdünnten Legierungen - zu einem wesentlich erweiterten physikalischen Verständnis geführt.[1]

Wesentlich beteiligt an diesem Fortschritt war eine stark verbesserte Meßtechnik, wie der Einsatz von Supraleitungsmagneten, tiefsten Temperaturen, modernen Rechnern und leistungsfähiger Impulselektronik. In jüngster Zeit gelingt es außerdem Theoretikern in zunehmendem Maße, mit Hilfe von Bandstrukturrechnungen quantitative Aussagen für die Kernresonanz zu erzielen.[2-4]

Hier im Arbeitskreis ist mit Hilfe der magnetischen Kernresonanz das Legierungssystem AgPd untersucht worden,[5] wobei nur Silber der NMR zugänglich ist und Palladium aus Empfindlichkeitsgründen nicht gefunden werden kann. So lag es nahe, sich mit dem elektronisch sehr verwandten System AgPt zu beschäftigen, bei dem sowohl Silber als auch Platin relativ

gut meßbar sind. Kernresonanz-Untersuchungen waren - wie eine Reihe von Beispielen belegt - häufig dann besonders erfolgreich, wenn beide Partner der Legierung gemessen werden konnten. [6,7]

Von Vorteil ist aber auch noch, daß sowohl Ag^{109} als auch Pt^{195} den Spin I = 1/2 besitzen, also keinerlei Komplikationen durch Quadrupolwechselwirkung zu befürchten sind.

Zur Messung der statischen und dynamischen NMR-Parameter am System AgPt war es nötig, einen dafür geeigneten Meßplatz neu zu errichten, was einen großen Teil der Aufgabenstellung dieser Arbeit ausmachte. Die Leistungsfähigkeit der Anlage wurde mit Hilfe von Messungen am Legierungssystem AgPt geprüft und die experimentellen Ergebnisse anhand von Modellen theoretisch interpretiert.

2. MESSGRÖSSEN DER IMPULS-KERNRESONANZ

In diesem Kapitel sollen kurz die wesentlichen Meßgrößen sowie das für die Impulskernresonanz wichtige Konzept des rotierenden Koordinatensystems vorgestellt werden. Die Definition der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 bedingen eine Beschreibung der Meßmethode dieser beiden Größen, ohne daß an dieser Stelle auf spezielle Meßverfahren eingegangen werden soll. Eine ausführlichere Darstellung der Impulstechnik findet sich in verschiedenen Lehrbüchern, wie etwa [8,9,10] .

2.1 Allgemeines

Die magnetische Wechselwirkung eines Kernspins $\vec{I}$ mit seiner Umgebung kann durch folgenden Hamilton-Operator beschrieben werden:

$$\mathcal{H} = \gamma_n \hbar \vec{I} \cdot (\vec{H}_o + \vec{h}_{lok}) \qquad (1)$$

wobei γ_n das gyromagnetische Verhältnis des Kerns ist, $\vec{H}_o$ das für NMR-Experimente notwendige statische Magnetfeld und $\vec{h}_{lok}$ das von der elektronischen Umgebung hervorgerufene Hyperfeinfeld.

Da die Korrelationszeiten für Elektronen typischerweise einige Größenordnungen kleiner sind als die Larmorperiode der Kerne, kann man $\vec{h}_{lok}$ in einen quasi-statischen Mittelwert

und einen Fluktuationsanteil zerlegen:

$$\vec{h}_{lok} = \langle \vec{h}_l \rangle + \delta\vec{h}_l(t) \qquad (2)$$

Die z-Komponente von $\langle \vec{h}_l \rangle$ (definiert durch die $\vec{H}_o$-Richtung) addiert sich zum äußeren Magnetfeld $\vec{H}_o$ und führt so zu einer Verschiebung der Kernresonanzlinie. In Metallen und Legierungen bezeichnet man diese als Knight-Verschiebung K (nach ihrem Entdecker W.D. Knight), sonst als chemische Verschiebung.

$$K = \frac{\langle h_l^z \rangle}{H_o} \qquad (3)$$

Die Messung der Knight-Verschiebung liefert also Aussagen über den quasi-statischen Teil der Hyperfein-Wechselwirkungen, ähnlich wie dies etwa Mössbauer-Effekt oder gestörte Winkelkorrelation (PAC) vermögen.

Der Fluktuationsanteil $\delta\vec{h}_l(t)$ induziert Übergänge zwischen den Kernresonanzniveaus, liefert also die Relaxationszeiten T_1 und T_2 des Systems. So gilt etwa für T_1^{-1}: [11]

$$T_1^{-1} = \frac{1}{2}\gamma_n^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(j\omega_n t) \langle \{ \delta h_l^+(t)\, \delta h_l^-(0) \} \rangle dt \qquad (4)$$

Hier ist: $h_l^{\pm} = h_l^x + j h_l^y$

ω_n = Larmorfrequenz

$\langle \{ \ldots \} \rangle$ = Ensemblemittelwert über das symmetrisierte Operatorprodukt

Man sieht, daß sich T_1^{-1} darstellt als die Fourier-Transformierte einer Korrelationsfunktion (bei hochauflösender NMR führt (4) zur bekannten Bloembergen-Purcell-Pound-Theorie (BPP)).

Analog gilt für T_2^{-1}:

$$(5) \qquad T_2^{-1} = \frac{1}{2}T_1^{-1} + \frac{1}{2}\gamma_n^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \{\delta h_l^z(t)\, \delta h_l^z(0)\} \rangle dt$$

Die Messung von Relaxationszeiten führt also zu Informationen über die dynamischen Anteile der Hyperfein-Wechselwirkungen. Im Gegensatz zur Kernresonanz können Techniken wie Mössbauer-Effekt, gestörte Winkelkorrelation oder Kernorientierung diesbezüglich keine Aussagen machen.

2.2 Knight-Verschiebung

W.D. Knight hat 1949 als erster beobachtet, daß in Metallen die NMR-Linie gegenüber einem diamagnetischen Salz eine starke Verschiebung aufweist (z.B. +0,228 % für Kupfer, also weit größer als typische chemische Verschiebungen). Man definiert operational die Knight-Verschiebung K als: [12]

$$(6) \qquad K = \frac{H_{Metall} - H_{Referenz}}{H_{Referenz}}$$

Für "einfache" Metalle, d.h. für solche, die dem Modell des freien Elektronengases möglichst gut entsprechen, kommt die Knight-Verschiebung zustande durch eine Kontakt-Wechselwir-

kung des Kerns mit den Fermi s-Elektronen, die durch das angelegte Magnetfeld polarisiert sind.

Unter Zugrundelegung des Fermi-Kontakt-Operators $\mathcal{H}_{FK}$:

$\vec{I}$ = Kernspin
$\vec{S}$ = Elektronenspin
μ_B = Bohrsches Magneton
$\delta(\vec{r})$ = Deltafunktion

(7) $$\mathcal{H}_{FK} = \frac{16\pi}{3}(\mu_B \gamma_n \hbar)\, \vec{I}\cdot\vec{S}\,\delta(\vec{r})$$

kann man folgende Formel für die Knight-Verschiebung K_s ableiten: [13-15]

(8) $$K_s = \frac{16\pi}{3} \chi_s^P \langle |\psi_s(0)|^2 \rangle_{E_F}$$

Hierbei ist: χ_S^P die Paulisuszeptibilität der s-Elektronen pro Atom

$\langle |\psi_s(0)|^2 \rangle_{EF}$ die über die Fermifläche gemittelte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der s-Elektronen am Kernort

Die Näherung des freien Elektronengases kann bei Übergangsmetallen wie Platin nicht mehr angewandt werden. Dies zeigt sich auch in der negativen Knight-Verschiebung von K = -3,44 % bei T = 4,2 K. [16] Die gesamte Knight-Verschiebung setzt sich nun aus mehreren Termen zusammen:

(9) $$K = K_s + K_{dia} + K_{orb} + K_d$$

K_{dia} ist ein diamagnetischer, K_{orb} ein Bahnbeitrag und K_d der sog. "Core-Polarisations-Term". K_d rührt her von einem zusätzlichen (negativen) Hyperfeinfeld am Kernort, das durch

eine Polarisation der inneren s-Schalen des Platins durch die d-Elektronen hervorgerufen wird.

Clogston, Jaccarino und Yafet haben gezeigt, [16] daß es bei Platin möglich ist, die verschiedenen Anteile in (9) aus einer Auftragung der Knight-Verschiebung K als Funktion der Suszeptibilität χ mit der Temperatur als implizitem Parameter zu erhalten. Ein derartiges Diagramm sei in Zukunft als Jaccarino-Darstellung bezeichnet. [17] (Abb. 1)

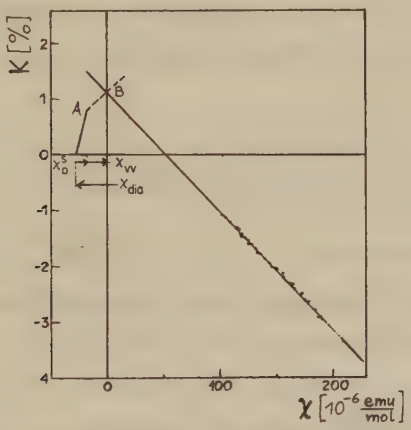


Abb. 1

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, soll das Zustandekommen von Abb. 1 kurz skizziert werden:

Vom Koordinatenursprung aus trägt man die diamagnetische Suszeptibilität χ_{dia} nach links auf, der entsprechende Anteil der Knight-Verschiebung K_{dia} wird aufgrund von Abschätzungen

vernachlässigt. Eine Auftragung der s-Beiträge zu χ und K führt zum Punkt A in Abb. 1. Von hier aus wird eine Gerade mit der Steigung H_{orb}, d.h. dem Bahn-Hyperfeinfeld nach rechts oben gezogen. Die lineare Abhängigkeit $K = K(\chi)$ der Meßwerte wird nach links oben, d.h. zu höheren Temperaturen hin extrapoliert und liefert den Schnittpunkt B.

Aus der Abb. 1 lassen sich nun s-, d- und Bahnteile der Suszeptibilitäten und der Knight-Verschiebung, sowie die entsprechenden Hyperfeinfelder entnehmen. Die verschiedenen Abschätzungen, die Abb. 1 zugrundeliegen, werden ausführlich in der Originalliteratur erörtert.[16,17]

2.3 Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1

Für "einfache" Metalle (z.B. Li, Na) wird die Spin-Gitter-Relaxation von der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung verursacht und führt zu folgendem Ausdruck für T_1^{-1}: [18]

$$(10) \qquad T_1^{-1} = \frac{4\pi k_B}{N_L \hbar} \left[\gamma_n \hbar H_{hf}(s) \right]^2 n_s(E_F) \cdot T$$

Hierbei ist: $H_{hf}(s)$ das s-Hyperfeinfeld pro Elektron
$n_s(E_F)$ die s-Elektronen-Zustandsdichte an der Fermikante
T Temperatur

Formel (10) zeigt, daß das Produkt $T_1 \cdot T$ eine Konstante in bezug auf die Temperatur ist, was auch für nahezu alle Metalle gefunden wird. Zur Veranschaulichung der Größenordnung von $T_1 \cdot T$ einige Beispiele: [19]

$T_1 \cdot T$ für Li^7 46 sek · K

Na^{23} 4,6 sek · K

Ag^{109} 9 sek · K

Cu^{63} 1,08 sek · K

Für Übergangsmetalle wie Platin ($T_1 \cdot T = 20 \cdot 10^{-3}$ sek·K) setzt sich T_1^{-1} aus einer Summe von s-, d- und Bahnanteilen zusammen: [20]

$$(11) \qquad T_1^{-1} = T_{1s}^{-1} + T_{1d}^{-1} + T_{1orb}^{-1}$$

2.4 Korringa-Relation

Aus (9) und (10) ergibt sich folgende Beziehung zwischen Knight-Verschiebung und Spin-Gitter-Relaxationszeit, die sog. Korringa-Relation. [21]

$$(12) \qquad K^2 T_1 T = \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n}\right)\left(\frac{\hbar}{4\pi k_B}\right) =: S$$

Abweichungen der Größe $\frac{K^2 T_1 T}{S}$ vom Wert 1 liefern die wichtige Information, inwieweit das betreffende Metall dem idealen Verhalten eines freien (nicht wechselwirkenden) Elektronengases entspricht. S wird als Korringa-Konstante bezeichnet, $\frac{K^2 T_1 T}{S}$ als Korringa-Verhältnis.

Einige Beispiele für $\frac{K^2 T_1 T}{S}$: [19]

Li^7	1,6
Ag^{109}	2,0
Pt^{195}	6,2
Mo^{95}	20,0

Selbst bei Lithium, wo man am ehesten alle Beiträge außer der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung vernachlässigen kann, weicht das Korringa-Verhältnis deutlich vom idealen Wert 1 ab. Man kann dies verstehen, indem man Elektron-Elektron-Wechselwirkungen mittels sog. Verstärkungsfaktoren berücksichtigt (Stoner [22]), die sich verschieden auf T_1 und K auswirken. [22,23] Man erhält so eine modifizierte Korringarelation, die Aussagen über die Stärke der Elektron-Elektron-Wechselwirkung zuläßt. [24]

2.5 Das rotierende Koordinatensystem

Die meisten NMR-Impuls-Experimente lassen sich gut veranschaulichen, indem man die Bewegung des Erwartungswerts der Magnetisierung $\vec{M}$ in einem Koordinatensystem betrachtet, das relativ zum Laborsystem mit der Frequenz ν rotiert. [10]
Sei $\nu = \nu_{Larmor} =: \nu_L$,
dann führt die Transformation vom Laborsystem ins rotierende Koordinatensystem (in Zukunft abgekürzt mit RKS) dazu, daß $\vec{M}$ im RKS kräftefrei ist und parallel zur z-Achse, der Richtung des statischen Magnetfelds steht (Abb. 2a).

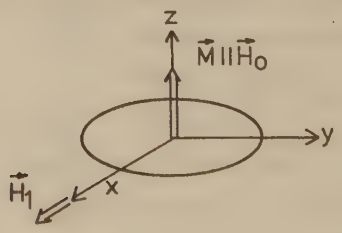


Abb. 2a

Ein auf die Probe eingestrahltes Hochfrequenzfeld H_1 liegt im RKS raumfest in der x-y-Ebene, z.B. auf der x-Achse. Die Magnetisierung $\vec{M}$ präzediert nun um das H_1-Feld, also in der y-z-Ebene.

Wird H_1 nach der Zeit t_p abgeschaltet, so ist bis dahin $\vec{M}$ um den Winkel φ

$$\varphi = \gamma_n H_1 t_p \qquad (13)$$

aus der Gleichgewichtslage, nämlich der z-Richtung weggedreht worden (Abb. 2b). Für $t_p = \frac{\pi}{2}$ spricht man von einem 90^0-Impuls (analog von einem 180^0 bzw. 270^0-Impuls).

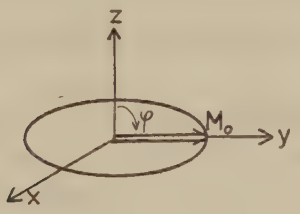


Abb. 2b

Ein modernes Impulsspektrometer muß gemäß (13) hohe H_1-Felder (= Ausgangsleistungen im kW-Bereich) liefern, um kurze Impulse ($t_p \approx 1 - 10\,\mu$sek) zu erzeugen. Dies ist ganz besonders für die Festkörper-NMR von Bedeutung:

1. Um alle Kerne der Probe um den gleichen Winkel φ zu drehen, muß die Fourier-Transformierte des Impulses breiter sein als das anzuregende Spektrum.

2. t_p muß klein sein gegen die u.U. schnell verlaufenden Relaxationsprozesse, um einen 90^0-Impuls überhaupt als eine Rotation von $\vec{M}$ zu beschreiben.

2.5.1 Freier Induktionszerfall (FID)

Kurz nach dem Ende des 90^0-Impulses liegt die Magnetisierung $\vec{M}$ parallel zur y-Achse (Abb.2b) und das System kann sich frei, d.h. unter dem Einfluß seines Hamilton-Operators zeitlich entwickeln.
Wenn man am Spektrometer die y-Komponente der Magnetisierung $\vec{M}$ mißt, so beobachtet man ein Abklingen von $M_y(t)$ mit einer Zeitkonstanten T_2^*. Dieses Signal wird als freier Induktionszerfall (= FID) bezeichnet (Abb. 3).

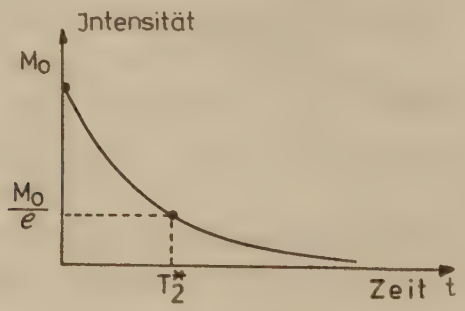


Abb. 3

Bei völlig homogenem Magnetfeld in der Probe wäre der Abbau der y-Magnetisierung (d.h. der FID) allein bestimmt durch Spin-Spin-Relaxationsprozesse, die durch eine Abklingzeit T_2 charakterisiert sind. Tatsächlich aber beobachtet man

beim FID eine Zeitkonstante $T_2^* \leqq T_2$ (u.U. sogar $T_2^* \ll T_2$). Dies wird verursacht durch Feldinhomogenitäten ΔH, die sowohl von einem inhomogenen äußeren Feld H_0, als auch von der starken Verteilung der lokalen Felder in einer Legierung herrühren können.

Es gilt:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma_n \Delta H}{2} \qquad (14)$$

Der Abbau der Magnetisierung M aufgrund von Feldinhomogenitäten läßt sich im rotierenden Koordinatensystem anschaulich als ein Auffächern von Magnetisierungsvektoren darstellen (siehe Beschreibung in Abb. 5a, b), während sich eine derartige Darstellung für echte (irreversible) T_2-Prozesse nicht finden läßt. Die T_2-Prozesse bzw. ΔH-Prozesse werden als homogene bzw. inhomogene Linienverbreiterungen bezeichnet.

An dieser Stelle soll noch auf den Zusammenhang von Impuls- und CW-Kernresonanz (CW = Continous Wave) hingewiesen werden: Die Fourier-Transformierte des freien Induktionszerfalls ist identisch mit dem NMR-Spektrum, das man aus einem CW-Experiment erhält.

2.5.2 Spin-Echo-Folge, Definition von T_2

Mit Hilfe eines freien Induktionszerfalls ist es in Legierungen nicht möglich, die physikalisch interessierende Größe Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 zu erhalten, da fast immer gilt:

$$\frac{1}{2}\gamma_n \Delta H \gg \frac{1}{T_2}$$

Dies gelingt dagegen mit Hilfe eines sog. Spin-Echo-Experiments: Im einfachsten Fall einer Folge aus einem 90^o-Puls und einem 180^o-Puls im Abstand τ :

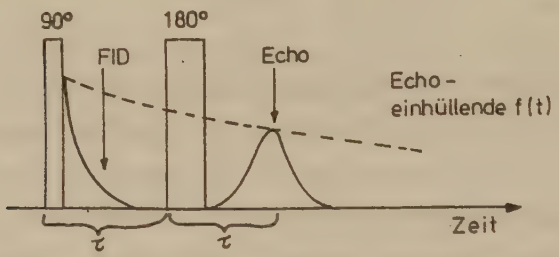
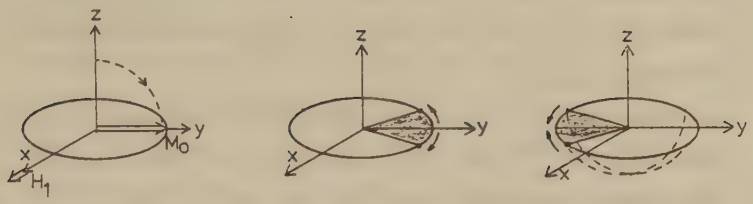


Abb. 4

Nach der Zeit 2τ beobachtet man ein "Echo", d.h. eine "Restaurierung" der Magnetisierung M (Abb. 4). Variiert man τ, so erhält man als Echo-Einhüllende i.a. eine Exponential- oder Gaussfunktion f(t). Diejenige Zeit, nach der f(t) auf 1/e des Anfangswerts abgesunken ist, bezeichnet man als Spin-Spin-Relaxationszeit T_2. Es ist wichtig, zu bemerken, daß es sich hier bei T_2 um eine operational definierte Größe handelt, d.h. um eine auf einer Meßvorschrift beruhende Definition.

In Abb. 5 wird das Zustandekommen eines Spin-Echos kurz skizziert:

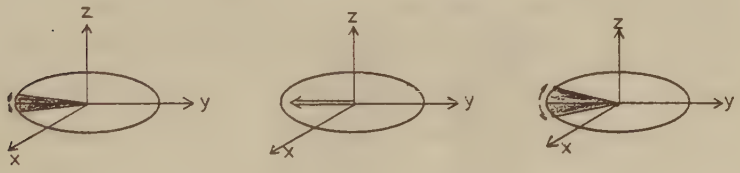
Abb. 5



Ein 90°-Puls dreht $\vec{M}_0$ in y-Richtung

Die Feldinhomogenitäten führen zu verschiedenen Larmorfrequenzen, d.h. zu einem Auffächern von $\vec{M}$

180°-Puls



Zusammenlaufen

Refokussierung = Echo

Erneutes Auffächern

Nach Abb. 5 sollte bei positivem FID ein negatives Echo erscheinen. Dies wird auch bei der sog. phasenempfindlichen Detektion beobachtet:

Beispiel eines gemessenen 90°-180°-Echos an Ag^{109}:

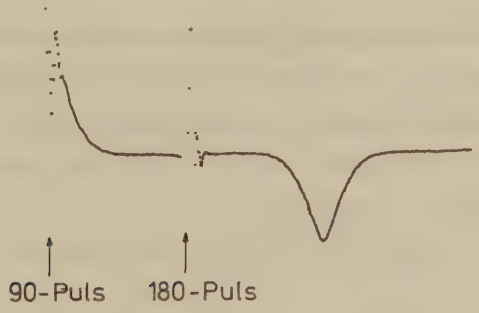


Abb. 6

Ein Spektrum nach Art von Abb. 4 erhält man beim sog. Diodenempfang, bei dem nur Beträge, nicht aber Vorzeichen eine Rolle spielen.

Kurz nach einem Impuls kann das Spektrometer aus elektronischen Gründen [24] für ca. 5 - 50 µsek (der sog. Totzeit) kein Signal empfangen. Wenn der FID (wie in Legierungen üblich) wesentlich durch ΔH-Effekte beeinflußt ist, stellt eine Spin-Echo-Folge die einzige Möglichkeit zur Signalbeobachtung dar (Abb. 7). So können auch stark inhomogen verbreiterte Linien gemessen werden.

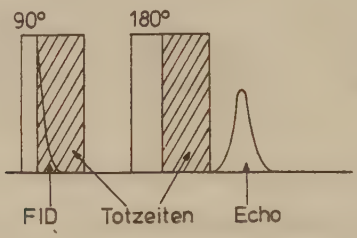


Abb. 7

2.5.3 Spin-Echo-Doppelresonanz (SEDOR)

Die Spin-Echo-Folge bildet die Grundlage für ein interessantes Doppelresonanz-Experiment, genannt SEDOR. [25,26] Als Beispiel wurde die Legierung $Ag_{99,5}Pt_{0,5}$ gewählt und eine normale 90^{o}-180^{o}-Impulsfolge am Platinkern durchgeführt (selbstverständlich vorausgesetzt, daß dies aus Empfindlichkeitsgründen möglich ist). Die Refokussierung der Pt-Magnetisie-

rung erfolgt im lokalen Feld der benachbarten Silberatome. Bestrahlt man nun gleichzeitig mit dem 180°-Puls der Pt-Echofolge die Ag-Kerne ebenfalls mit einem 180°-Puls in deren Resonanzfrequenz, so werden die lokalen Felder die Richtung wechseln. Damit entfällt die Voraussetzung für die Refokussierung der Platin-Magnetisierung und das Pt-Echo verringert sich oder fällt ganz aus. Bestrahlt man die Ag-Kerne außerhalb ihrer Resonanz-Frequenz, so ändert sich am Platin-Echo nichts. Eine Auftragung der Pt-Echoamplitude gegen ν(Ag) liefert also die Übergangsfrequenz der Silberkerne. Wichtig ist aber, daß diese Aussage nur für diejenigen Ag-Kerne gilt, die auch die lokalen Felder am Pt-Atom erzeugen, also nur für die nächsten Nachbarn eines Platinatoms.
Mit dem SEDOR-Verfahren hat man eine Möglichkeit, Aussagen über die unmittelbare Umgebung eines Verunreinigungsatoms zu gewinnen.

2.5.4 Messung der Knight-Verschiebung, Spin-Echo-Profil

Wenn die eingestrahlte Frequenz ν_e verschieden von der mittleren Larmorfrequenz $\bar{\nu}_L$ ist, so sieht ein Echo bzw. ein FID bei phasenempfindlicher Detektion am Spektrometer folgendermaßen aus:

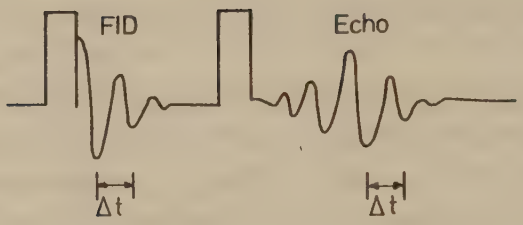


Abb. 8

Die Messung der Schwebungsfrequenz $\Delta\nu = |\nu_e - \bar{\nu}_L| = \frac{1}{\Delta t}$ liefert bei zwei derartigen Experimenten mit ν_{in}' und ν_{in}'' die Lage der NMR-Linie. Bei Kenntnis des gyromagnetischen Verhältnisses γ_n und des statischen Felds H_o kann man so leicht die Knight-Verschiebung berechnen.

Δt kann natürlich sowohl am FID als auch am Echo gemessen werden (Abb. 8).

Bei extrem inhomogener Linienverbreiterung allerdings können diese Schwebungsfrequenzen wegen der begrenzten Bandbreite der Elektronik nicht mehr beobachtet werden. Die Lage der Linie kann nur noch über sog. Spin-Echo-Profile gewonnen werden. Hier wird bei konstanter Anregungsfrequenz die Intensität des Echos als Funktion des Magnetfelds aufgenommen [27] (Abb. 9).

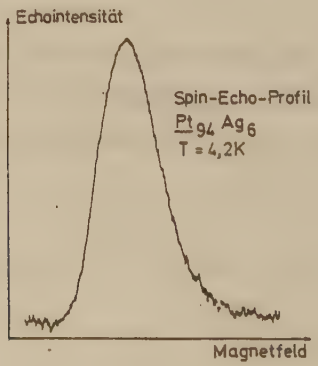


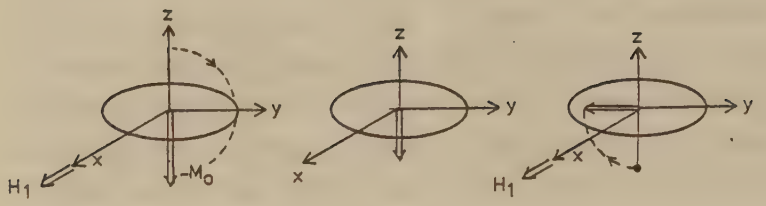
Abb. 9

Die wahre Linienform erhält man hierbei, wenn die spektrale Anregungsbreite des Impulses kleiner ist als die echte Linienbreite. Das H_1-Feld ist also klein zu wählen, d.h. der 90°-Impuls muß relativ lang sein. Geht dies nicht (etwa wegen zu geringem T_2), so erhält man eine Linienverbreiterung. Völlig analog dazu sind Probleme bei der CW-NMR durch zu große Modulation. Selbst wenn es von den Relaxationszeiten her möglich ist, die Bedingung $H_1 \ll \Delta H$ einzuhalten, wird dies Schwierigkeiten mit dem Signal-Rausch-Verhältnis verursachen, da ja entsprechend weniger Kerne angeregt werden. Im allgemeinen können mit Hilfe des Spin-Echo-Profils keine Aussagen über Linienbreiten gemacht werden, wenn diese geringer sind als einige Kilohertz.

2.5.5. Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1

Die dritte wichtige Meßgröße der Impulstechnik neben der Knight-Verschiebung und der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1. Ihre Messung erfolgt im einfachsten Fall mit Hilfe einer 180°-90°-Folge: Dabei passiert folgendes:

Abb. 10



180^o-Puls klappt M_o in z-Richtung

M nähert sich exponentiell M_o

90^o-Puls klappt $M(\tau)$ in y-Richtung
Man beobachtet FID

Trägt man die Anfangsamplitude $M(\tau)$ des freien Induktionszerfalls gegen τ auf, so erhält man eine Exponentialfunktion, deren charakteristische Abklingzeit (bei 1/e) als Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bezeichnet wird.
Speziellere Methoden zur Messung von T_1 werden unter 4.3 beschrieben.

3. PROBEN

3.1 Probenpräparation und -charakterisierung

Die untersuchten Legierungen wurden in sehr entgegenkommender Weise von der Fa. Degussa leihweise zur Verfügung gestellt. Die Reinheit der verwendeten Ausgangsmaterialien betrug beim Silber 99,995 at%, beim Platin 99,9 at%. In einem Hochfrequenz-Induktionsofen wurden dort die Legierungen unter Argon-Gas erschmolzen und in Kupferkokillen abgegossen. Die große Masse der Kupferkokillen (ca. 3 - 5 kg) ist verantwortlich dafür, daß der Abschreckvorgang als "schnell" bezeichnet werden kann (nach einer vorsichtigen Schätzung 10^2 K/sek).

In der feinmechanischen Werkstatt unseres Instituts wurden die Edelmetallbolzen (5 - 10 mm Durchmesser, 20 - 80 mm Länge) in der Drehbank zu Metallspänen verarbeitet. Im allgemeinen wurden hierfür Schneidplatten aus Keramik verwendet, um ferromagnetische Verunreinigungen zu vermeiden. Insbesondere aber bei den duktileren Legierungen zeigte sich, daß auch Schneidplatten aus Hartstahl keine an der magnetischen Waage feststellbaren Verunreinigungen erzeugten. Das von der Oberfläche des Bolzens stammende Material wurde nicht zur Weiterverarbeitung oder Messung verwendet und die restlichen Späne in einer mit Achat ausgekleideten Scheibenschwingmühle gemahlen und anschließend gesiebt. Für NMR-

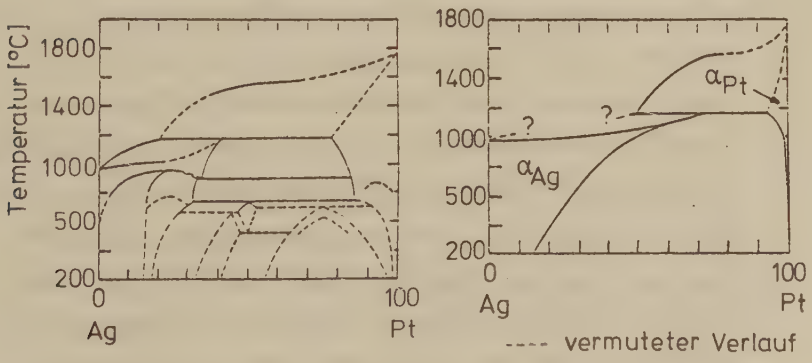
Messungen wurden nur Metallpulver mit einer maximalen Korngröße von 32 μ eingesetzt. Dies ist ausreichend, da die Skintiefe von reinem Silber bei 10 MHz ungefähr 20 μ beträgt. [28] Alle anderen Proben haben aber deutlich kleinere Leitfähigkeiten und damit auch größere Skintiefen. Zur notwendigen elektrischen Isolation der Metallkörner voneinander wurde nicht die von P. Brill [29] in unserem Arbeitskreis praktizierte Methode der Verdünnung mit Al_2O_3-Pulver gewählt, da dies zu relativ schlechten Schüttdichten führt (1 Volumenanteil Metall auf 4 Volumenanteile Al_2O_3). Dieser Nachteil wird durch Einbetten in Paraffin fast vollständig vermieden, doch reicht die elektrische Isolation nicht immer aus. Zum Erfolg führte schließlich ein "Lackieren" der Legierungen: Das Pulver wurde in einer kleinen Menge von "Kontakt 60", einem Isolationslack mit hoher Spannungsfestigkeit geschwenkt, zum Trocknen auf einer Glasfläche verteilt, abgekratzt und leicht im Handmörser zerkleinert. Die Volumenerhöhung des so lackierten Pulvers gegenüber dem Ausgangsmaterial betrug nur ca. 50 %. An einem auf die betreffende Resonanzfrequenz abgestimmten Schwingkreis konnte mit Hilfe eines Vektor-Impedanz-Meters (Fa. Hewlett-Packard, 4815A) nahezu keine Verschlechterung der Güte festgestellt werden. Für Suszeptibilitätsuntersuchungen wurden kleine Bolzen von ca. 3 - 4 mm Durchmesser und 5 - 6 mm Länge verwendet.

Alle Proben wurden röntgenographisch mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen untersucht (Röntgenspektrometer Kristalloflex 4, Fa. Siemens, Cu Kα-Strahlung, $\lambda = 1{,}5405$ Å). Mit

Hilfe der Nelson-Riley-Extrapolation [30] wurde die Gitterkonstante ermittelt. Dabei zeigte sich deutlich die große Mischungslücke des Systems AgPt. Einphasig waren alle Legierungen auf der silberreichen Seite bis zu einem Platingehalt von ca. 10 at%, und auf der platinreichen Seite bis zu einem Silberanteil von ca. 6 at%.
Bei $Ag_{85}Pt_{15}$, $Ag_{12}Pt_{88}$ und $Ag_{20}Pt_{80}$ konnten zwar im Röntgenspektrum keine Anzeichen einer 2. Phase gefunden werden, doch wichen die gemessenen Gitterkonstanten deutlich von der Vegardlinie ab.

3.2 Spezielle Abschreckverfahren (Splat cooling)

In Abb. 11 ist das Gleichgewichts-Phasendiagramm [31] des Systems AgPt angegeben.
Abb. 11



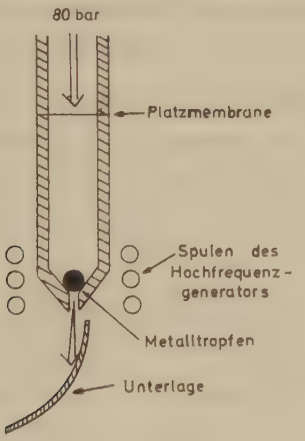
Bei Raumtemperatur haben Novikova et al [32] Löslichkeitsgrenzen von weniger als 5 Gewichtsprozent Pt in Ag und weniger als 2 Gewichtsprozent Ag in Pt angegeben. Diese Werte müssen aber ebenso wie die meisten quantitativen Angaben von Abb. 11 angezweifelt werden, da im System AgPt die Diffusionsgeschwindigkeiten derart gering sind [33,34], daß selbst monatelanges Tempern bei erhöhter Temperatur nicht unbedingt Gleichgewichtskonzentrationen liefert. Bei den vorliegenden AgPt-Legierungen lag die experimentell festgestellte Mischungslücke zwischen ca. 6 und 90 at% Platin, so daß also z.B. $Ag_{95}Pt_5$ als metastabil einphasig bezeichnet werden kann. Laut Klement und Luo [35] ist es aber sogar möglich, eine vollständige Löslichkeit über den gesamten Zusammensetzungsbereich zu erzwingen, indem man drastisch erhöhte Abschreckraten von 10^6 - 10^8 K/sek verwendet. Dieses Vorgehen wird als "Splat-Cooling"-Technik bezeichnet. [36-40]

Bei einer großen Zahl von Metallen und Legierungen ist dieses Verfahren bisher angewandt worden und hat zu vielen neuen experimentellen und theoretischen Fragestellungen geführt. Am bekanntesten sind wohl eine Reihe von Legierungen, die bei raschem Abschrecken aus der Schmelze einen amorphen Zustand beibehalten. Diese sog. metallischen Gläser (z.B. $Pd_{80}Si_{20}$, $Fe_{80}B_{20}$, $Zr_{40}Cu_{60}$) zeigen gegenüber den entsprechenden kristallinen Phasen ungewöhnliche Materialeigenschaften wie bessere Korrosionsbeständigkeit oder höhere

mechanische Belastbarkeit.

Drei der wichtigsten Splat-Cooling-Verfahren seien hier nur kurz angedeutet:

1. "Gun"-Methode: Ein flüssiger Metalltropfen wird von einer Stoßwelle mit Schallgeschwindigkeit auf eine Kupfer-Unterlage geschleudert (Abschreckrate: 10^6 - 10^{10} K/sek).



Schema des
Splat-cooling-Verfahrens

Abb. 12

Abb. 12 ist nur als Schemazeichnung zu verstehen: Die ganze Anordnung befindet sich im Hochvakuum oder einer Schutzgasatmosphäre. Bei der im Arbeitskreis erstellten Apparatur kann derzeit etwa 1750° C erreicht werden, begrenzt durch die Leistungsfähigkeit des Hochfrequenzgenerators. [41]

2. "Piston-and-Anvil"-Methode: Der Metalltropfen wird zwischen zwei Bolzen plattgedrückt (10^4 - 10^6 K/sek).
3. "Melt-Spinning": Das flüssige Metall wird auf ein sich äußerst schnell drehendes Rad aus Kupfer aufgespritzt (10^4 - 10^5 K/sek).

Näheres zu diesem Themenkreis - insbesondere zur "Gun"-Apparatur - findet sich in der Dissertation von J. Abart. [41]

Die räumliche Auflösung von Röntgenstrahlen (Cu Kα) liegt bei 20 Å, d.h. die Bildung von Clustern < 20 Å kann so nicht erkannt werden. Auch alle anderen metallurgischen Untersuchungsmethoden (Mikrosonde, Schliffbilder u.a.) können keine oder nur indirekte Aussagen über atomare Dimensionen machen (allenfalls noch die modernsten Elektronenmikroskope). Die Erkennung von derartig kleinen Clustern ist eigentlich nur mit lokalen Meßmethoden möglich, also z.B. mit Kernresonanz oder Mössbaureffekt. Bis jetzt gibt es zu dieser Thematik allerdings erst sehr wenige Experimente. So konnte beispielsweise mit Hilfe der V^{51}-NMR in AuV deutlich zwischen Effekten von einzelnen Verunreinigungen und V^{51}-Clustern unterschieden werden. [42] Es erscheint durchaus möglich, daß die Verbesserung der Meßtechniken durch höhere Magnetfelder oder tiefere Temperaturen hier eine weitere Anwendung der NMR erschließen.

Wie bereits erwähnt, besteht am Legierungssystem AgPt die interessante Möglichkeit, mit Hilfe des Splat-Cooling-Verfahrens Löslichkeit über den gesamten Zusammensetzungsbe-

reich zu erzielen und Kernresonanzmessungen an beiden Legierungspartnern durchzuführen. Über die Aussagemöglichkeiten derartiger Experimente kann noch wenig gesagt werden. Die Kombination von Splat-Cooling-Verfahren und NMR hat in jüngster Zeit ihre ersten Anwendungen gefunden. [43,44]

Für den Versuch, einphasige konzentrierte AgPt Legierungen herzustellen, wurde z.T. die "Piston-and-Anvil"-Methode, im wesentlichen aber die "Gun"-Methode angewandt. Dies wurde an folgenden Proben versucht:

$Ag_{12}Pt_{88}$ $Ag_{20}Pt_{80}$ $Ag_{25}Pt_{75}$

$Ag_{50}Pt_{50}$ $Ag_{70}Pt_{30}$ $Ag_{85}Pt_{15}$

Es stellte sich heraus, daß es zwar möglich war, den Anteil der 2. Phase um etwa eine Zehnerpotenz zu verkleinern, doch konnte keine Einphasigkeit erreicht werden. Allzu verwunderlich ist dies jedoch nicht, da die Proben eine Dicke von 100 - 150 μ besaßen, für hohe Abschreckraten jedoch Werte von 1 - 10 μ charakteristisch sind. Bei weiterem Ausbau der Apparatur scheint es aber durchaus möglich, in diese Größenordnung zu kommen.

Zu bemerken ist noch, daß das Splat-Cooling-Verfahren leider keine Methode ist, die sich durch gute Reproduzierbarkeit auszeichnet. Dies wird auch von Luo bestätigt (private Mitteilung), dem es beim System AgPt auch nur in Einzelfällen gelang, einphasige konzentrierte Legierungen herzustellen.

4. SPEZIELLE MESSTECHNIKEN

In diesem Kapitel sollen einige spezielle Meßtechniken geschildert werden, die entweder typisch für die verwendete Kernresonanz-Anlage sind oder Auswertungsverfahren betreffen.

4.1 Feldmessung

Wenn der verwendete Supraleitungsmagnet vom Power Supply aus gesteuert wird (siehe 5.1.4), so hat man dort eine zum Strom proportionale Spannung U_x zur Verfügung. Deren Messung zusammen mit einer Feldbestimmung über ein Kernresonanzsignal liefert die gewünschte Eichung. Hierfür ist Ag^{109}-Metall geeignet, da zum einen T_2 relativ lang ist, zum andern aber auch bei tiefen Temperaturen T_1 noch genügend kurz ist. Von Narath wurde gefunden: [45,46]

$$\nu(\text{Ag-Metall})/H = 1{,}99150(4)\ \text{MHz/Tesla}$$

U_x muß mit hoher Genauigkeit registriert werden. Größter Fehler in der Feldeichung ist die Drift bzw. die Reproduzierbarkeit der Spannungsmessung. Der absolute Fehler liegt bei ca. 5 μVolt ($\triangleq$ 1 kHz bei Ag^{109}).

Bei derartigen Messungen muß man allerdings einen Effekt berücksichtigen, der nur bei Supraleitungsmagneten auftritt: Bei einer Änderung des Stroms von I_1 auf I_2 ändert sich das

Magnetfeld $H(I_1)$ nach $H(I_2)$ mit einer Zeitkonstanten von ca. 30 Sekunden. Dies ist nicht zu verwechseln mit dem langsamen Anwachsen des Stroms bei einem Elektromagneten aufgrund der Lenz'schen Regel. Bei Supraleitungsmagneten muß sich der Strom erst "verteilen" zwischen den Spulenwindungen und einigen im Magneten eingebauten Schutzwiderständen, wobei die Stromverdrängung des supraleitenden Materials allen Änderungen Widerstand entgegensetzt.
Unter Berücksichtigung dieses Effekts wurden Spin-Echo-Profile immer so vermessen, daß nach der Einstellung eines neuen Stromwerts ca. 1 - 1 1/2 Minuten gewartet wurde (=Verfahren I).
Bei einem zweiten Verfahren zur Aufnahme der Spin-Echo-Profile, nämlich einer Sweep-Methode (wie in der CW-NMR), konnte natürlich der Retardierungseffekt des Magnetfelds nicht beseitigt werden. Es ergaben sich so andere Eichwerte für die Bezugssubstanz Ag^{109}, die Auswertung der Knight-Verschiebung lieferte dann - wie gewünscht - fast identische Ergebnisse für Verfahren I und II.

4.2 Zur Messung der Knight-Verschiebung

Eine Bestimmung der Knight-Verschiebung K aus dem FID (siehe 2.5.4) war nur für reines Ag und Pt möglich. Die NMR-Linien aller Legierungen waren so stark inhomogen verbreitert, daß eine Messung von K nur mit Hilfe von Spin-Echo-Profilen möglich war.

Meistens wurde hierzu Verfahren I, d.h. punktweise Aufnahme der Spektren gewählt (siehe 4.1). Dabei wurde das Spin-Echo (über Transientenrekorder) im Rechner entsprechend oft aufsummiert, die Echoamplitude ausgedruckt und gegen das Feld aufgetragen. Mit Hilfe der vorher durchgeführten Feldeichung erhält man sofort die Knight-Verschiebung. Insbesondere bei schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis empfiehlt sich dieses Verfahren.

Bei einem intensiven Signal allerdings ist es zeitsparender, die Sweep-Methode II anzuwenden (siehe 4.1). Das Integrationsintervall des Boxcar-Integrators wird dabei auf die Spitze des Echos gesetzt und die so erhaltene Echoamplitude direkt auf den Schreiber gegeben, während das Magnetfeld langsam von Sweeper verändert wird. Wenn man sich den am Digital-Voltmeter ablesbaren Spannungswert notiert, der an der Spitze des Spin-Echo-Profils vorlag, so gewinnt man sofort die Knight-Verschiebung mit Hilfe des Eichwerts aus Verfahren II. Eine Genauigkeitsverbesserung ist leicht möglich, indem man sich in gleichmäßigen Zeitintervallen am Schreiber den Spannungswert U_x notiert, linearisiert und der Position des Maximums im Echoprofil einen gemittelten Wert $\bar{U}_x$ zuordnet. Dies ist vor allem deswegen angebracht, weil der Sweep-Generator (siehe 5.1.4) und damit auch der Power Supply keine Rampe, sondern eine Treppenfunktion liefern.

4.3 Messung von T_2^*, T_2, T_1 und der Ruderman-Kittel-Wechselwirkung

T_2^* entspricht der halben Breite des Spin-Echos. Experimentell wurde festgestellt, daß diese etwas von den Pulsdauern abhängt und somit nur mit einem Fehler von $\pm$ 20 % angegeben werden kann. Für ein T_2-Experiment wurden die Längen der Impulse so eingestellt, daß sich maximale Echointensität ergab. Dies entspricht nicht unbedingt immer einer 90°-90°-Folge oder einer 90°-180°-Folge. Die sich daraus ergebenden Komplikationen werden im Abschnitt 7.2.3.1 diskutiert. Eine halb-logarithmische Auftragung der Echo-Einhüllenden gegen τ liefert sofort T_2.

Bei T_2-Messungen ist es wichtig, daß die Triggerzeit mindestens $5 \cdot T_1$ beträgt und somit keine Verfälschungen durch Spin-Gitter-Relaxation auftreten.
Auf der platinreichen Seite des Legierungssystems ist die Einhüllende der Spin-Echos amplitudenmoduliert. Dies rührt von der bekannten Ruderman-Kittel-Wechselwirkung her,[47] einer indirekten Spin-Spin-Kopplung der Kerne über die Leitungselektronen. Die Frequenz der Oszillationen ist die Ruderman-Kittel-Kopplungskonstante A, während die Steigung einer Tangente an die Meßkurve (wiederum bei halb-logarithmischer Auftragung) die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 liefert.[48]

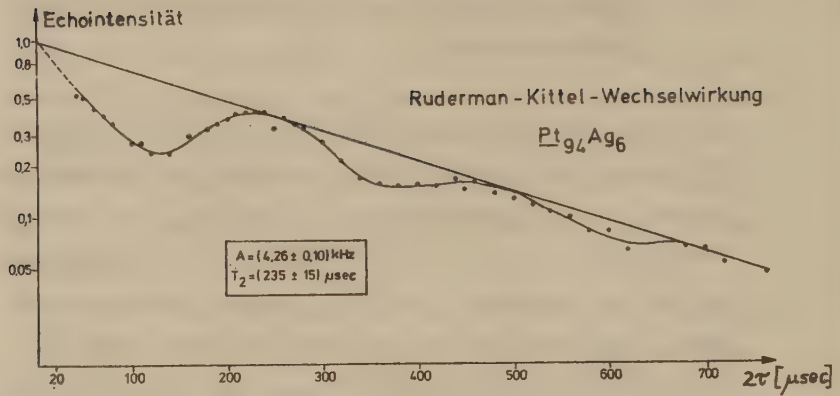


Abb. 13

T_1-Messungen wurden z.T. nach der im Absatz 2.5.5 erklärten $180^\circ - \tau - 90^\circ$-Folge durchgeführt. Dies ist aber insbesondere bei schwachen Signalen von Nachteil, da beim Aufsummieren nach jeder Pulsfolge mindestens $5 \cdot T_1$ gewartet werden muß. Bei einer Ag-Resonanz und T = 4,2 K beträgt diese Zeit bereits 20 Sekunden. Vorteilhafter ist die sog. Sättigungsfolge [49] $(N \cdot 90^\circ) - \tau - (90^\circ - 180^\circ)$.

Dabei versucht man, mit Hilfe einer großen Zahl von 90°-Pulsen ($N \approx 10 - 100$) die Magnetisierung vollständig zu beseitigen, ihren Wiederaufbau während der Zeit τ abzuwarten und mit einer 90°-90°- oder 90°-180°-Folge als Echo nachzuweisen. Dessen Intensität als Funktion von τ liefert die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1. Sofort nach dieser Pulsfolge kann die nächste gestartet werden. Aber auch bei dieser Meßmethode für T_1 treten Probleme auf: Die große Zahl von Sättigungspulsen führt u.U. zu einer Aufheizung der Probe,

was an einer Abhängigkeit der Echoamplitude von der Zahl N oder von der Triggerzeit erkenntlich ist. Offensichtlich reicht dann der thermische Kontakt der Probe zum Heliumbad (der nur durch Austauschgas vermittelt wird) nicht aus.

Aus der Übereinstimmung der gemessenen T_1-Werte für reines Ag und Pt mit Literaturwerten [19] und der Reproduzierbarkeit dieser Daten muß man mit einem Fehler von T_1 in der Größenordnung von 10 - 15 % rechnen. Dies ist aber für derartige Messungen an Legierungen typisch.

5. APPARATIVES

Im folgenden Kapitel sollen Aufbau und Funktionsweise der erstellten Kernresonanzanlage in ihren wesentlichen Zügen erläutert werden. Dabei wird auf die Abb. 14, 15 und 16 Bezug genommen.

5.1 Supraleitungsmagnet

5.1.1 Konzeption

Die untere Frequenzgrenze des verwendeten NMR-Impuls-Spektrometers (Fa. Bruker, SXP 4-100) erfordert wegen des niedrigen gyromagnetischen Verhältnisses von Ag^{109}-Kernen statische Magnetfelder von mindestens 2,1 Tesla. Daher konnte ein in der Arbeitsgruppe vorhandener Elektromagnet (Fa. Varian) mit einer maximalen Feldstärke von 1,55 Tesla nicht verwendet werden. Ein Ausbau des Spektrometers zu tieferen Frequenzen hin ist nicht ratsam, da einerseits die Empfindlichkeit absinkt (etwa mit $\nu^{3/2}$) und andererseits Probleme mit größeren Totzeiten und mit magnetoakustischen Ringingeffekten (siehe 5.3.2) rasch anwachsen. [50,51] Zur Lösung dieser Probleme wurde schließlich ein Supraleitungsmagnet mit einer maximalen Feldstärke von 5,2 Tesla beschafft (Fa. Oxford, Sonderanfertigung).

Aufbau des Supraleitungsmagneten

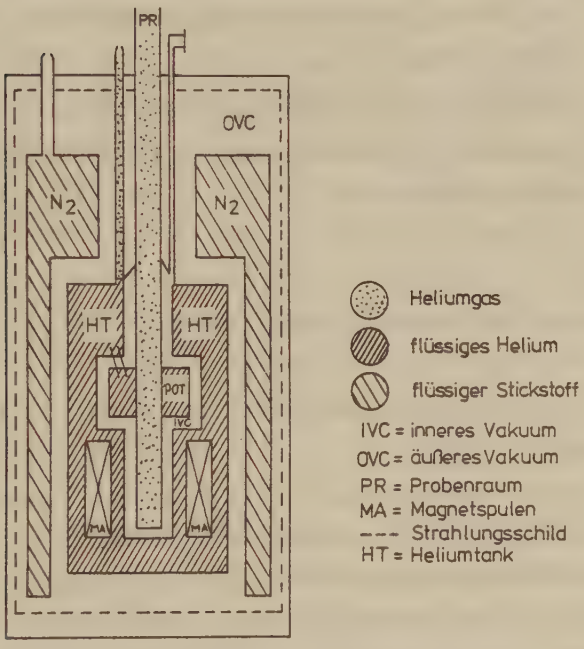


Abb. 14

5.1.2 Aufbau des Magneten

Die Konstruktion des Magneten weicht in einigen Punkten von der üblichen Konzeption eines Supraleitungsmagneten ab:

- Der Probenraum [PR] ist vom Heliumtank [HT] durch ein Isolationsvakuum [IVC] getrennt. Wenn man das IVC mit Heliumgas flutet, erhält man einen stabilen Temperaturwert von 4,2 K.

- Der Hilfstank [POT] kann über ein Nadelventil vom Heliumtank [HT] aus gefüllt werden, was zu einem Abkühlen der (warmen) Probe führt. Ein Abpumpen von flüssigem Helium aus dem POT liefert Temperaturen unterhalb von 4,2 K (siehe 5.1.6).
- Auf die Wände des Probenraums [PR] ist ein Heizelement gewickelt, mit dessen Hilfe die Probe bis 300 K aufgewärmt werden kann.

5.1.3 Feldstärke und Homogenität

Die maximal erreichbare Feldstärke beträgt im Zentrum des Magneten 5,201 Tesla. Von hier aus wurde in axialer Richtung über einen Bereich von $\pm$ 20 mm eine Homogenität des Feldes von $5 \cdot 10^{-6}$ gemessen (bei $\pm$ 10 mm: $1 \cdot 10^{-6}$). In radialer Richtung ergab sich bis zu einem Abstand von der Achse von $\pm$ 10 mm der Wert $4 \cdot 10^{-5}$. Ein NMR-Spektrum von D_2O bei 300 K lieferte eine Linienbreite von 4,5 Hz. Damit ist die Grundhomogenität des Magneten zumindest für Festkörperspektren völlig ausreichend, da dort die Linienbreiten im allgemeinen in der Größenordnung einiger kHz liegen.

5.1.4 Stromversorgung des Magneten

Ein Power Supply [PS] (Fa. Oxford) dient zur Stromversorgung des Magneten. Dabei steht eine zum Strom (und damit

zum Feld) proportionale Spannung von 0 - 70 mV zur Verfügung, die in einem 5 1/2 -stelligen Digitalmultimeter [DVM1] (Fa. Systron-Donner) angezeigt wird. Kurz- und Langzeitstabilität des Power Supply waren besser als 10^{-5}.
Der Power Supply wird von einem Sweeper [SW] (Eigenbau, Schaltplan C1) angesteuert, der Gleichspannungen von 0 - 2,76 Volt liefert. Der Wert von 2,76 Volt entspricht dabei der maximal zulässigen Feldstärke des Magneten, die auf diese Weise nicht versehentlich überschritten werden kann. Die Ausgangsspannung des Sweepers ändert sich nicht kontinuierlich, sondern ist (wegen der Verwendung eines Wendelpotentiometers) eine Treppenfunktion mit einer Auflösung von ca. 10 µV. Dies entspricht einer Feldänderung von jeweils $2 \cdot 10^{-7}$ Tesla.

Wenn der Strom einmal durch den Supraleitungsmagneten fließt, kann der Power Supply entfernt werden. Diese Betriebsart heißt "Persistent Mode". Dabei sinkt die magnetische Feldstärke mit einer Rate von etwa 10^{-7}/Stunde. Diese Änderungen spielen bei den breiten Festkörpersignalen keine Rolle.

5.1.5 Probenraum

Der Probenraum weist eine lichte Weite von 48,9 mm auf. Dieser große Durchmesser erleichtert die Konstruktion von Probenköpfen (siehe 5.2), wobei Probleme wie magnetoakustisches Ringing [50,51] (verursacht durch die Nähe der Wände)

oder Überschlagsfestigkeit stark verringert werden können.

Typisch für NMR-Supraleitungsmagnete ist die vertikale Lage der Achse des statischen Magnetfelds H_0. Das Hochfrequenzfeld H_1 der Spule muß zu H_0 orthogonal sein, also waagrecht liegen. Die Abmessung des Probenraums erlaubt dabei die Verwendung einer Helix als Probenspule. In kommerziellen Geräten findet man häufig ein Paar von Helmholtzspulen. Diese benötigen zwar weniger Raum, sind aber etwa um einen Faktor 2 - 3 weniger empfindlich. [52]

5.1.6 Temperaturmessung und -regelung

Zwischen 4,2 K und 300 K erfolgt die Temperaturmessung mit Hilfe eines Au + 0,03 % Fe/Chromel-Thermoelements, dessen Meßstelle sich an der Wand des Probenraums befindet. Die Temperatur wird von einem Meßgerät [DTC] (Fa. Oxford) digital angezeigt (Genauigkeit $\pm$ 0,1 K). Die Eichung des Geräts erfolgte in der Firma. Am DTC läßt sich aber auch ein Sollwert für die Temperatur einstellen und ein PID-Regler sorgt für die automatische Einregelung dieses Werts. Für Temperaturen unterhalb 4,2 K muß flüssiges Helium aus dem Hilfstank [POT] abgepumpt werden. Eine Alcatel-Pumpe (Typ 2100, He-dicht) mit einem Saugvermögen von 125 m^3/h erbrachte einen Endwert von 1,18 K. Die Messung dieser Temperatur erfolgte über den Dampfdruck des Heliums mit einem Absolutmanometer [M7] (Fa. Wallace-Tiernan).

Die Probe befindet sich mit den Wänden des Probenraums nur mit Hilfe von Helium als Austauschgas in thermischem Kontakt. Um diesen zu überprüfen, wurde an der Probe eine weitere Meßstelle in Form eines stark temperaturabhängigen Kohle-Widerstands (Typ Allan-Bradley, 1000 Ω) angebracht. Dieser Widerstand wurde durch Eintauchen in flüssiges Helium bzw. in flüssigen Stickstoff geeicht. Dabei zeigte sich, daß auch bei 4,2 K die Temperatur der Probe mit dem vom DTC gemessenen Wert übereinstimmt, also der thermische Kontakt genügend gut ist. Dies trifft dann auch für höhere Temperaturen zu, da Wärmeleitungs- oder Strahlungsverluste eine geringere Rolle spielen.
Bei den niedrigsten im Magneten erzielbaren Temperaturen treten allerdings zwei andere Schwierigkeiten auf:

1. Bei $T < 4{,}2$ K muß im Probenraum ein Druck von ca. 0,1 mbar herrschen, um Kondensation von flüssigem Helium zu vermeiden (siehe Betriebsanleitung). Auf diese Weise wird aber der thermische Kontakt zur Wand verschlechtert. Selbst wenn nun nicht allzu häufig gepulst wird, steigt die Temperatur der Probe leicht an. Dies kann zu einer Verfälschung der Meßergebnisse führen (insbesondere bei T_1-Messungen, da hier i.a. $T_1 \sim \frac{1}{T}$).
2. Ein Druck von 0,1 mbar ermöglicht Gasentladungen in der Probenspule, die eine Beobachtung von NMR-Signalen unmöglich machen. Hier allerdings kann man Abhilfe schaffen, indem man Probe und Spule sorgfältig in Wachs o.ä. einbettet.

5.1.7 Vakuum- und Heliumleitungen

Der Hochvakuumpumpstand [HV1] erhält das Stützvakuum [OVC] aufrecht, für den Fall, daß der Magnet nicht mit flüssigem Helium gefüllt ist, d.h. wenn der dann auftretende Kryopumpeffekt entfällt. Das Isolationsvakuum [IVC] wird vom Hochvakuumpumpstand [HV2] gepumpt. Über das Ventil [V] kann ein definierter Druck an Heliumgas im IVC eingestellt werden.

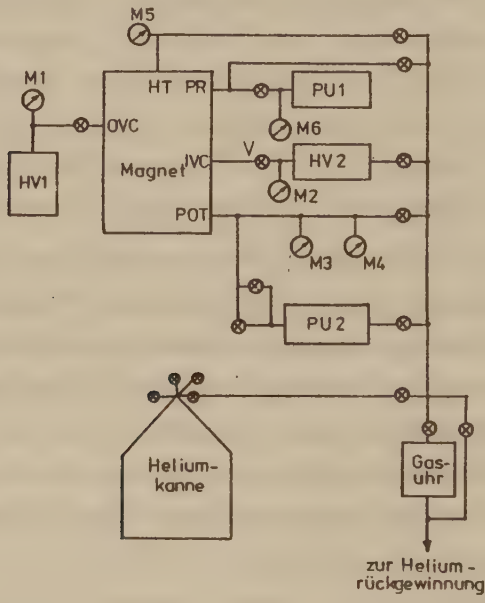


Abb. 15

M1, M2 Meßröhren für [OVC] bzw. [IVC] (10^{-3}-10^{-6} mbar)

M3 Meßröhre für Grobvakuumbereich (10^{-1}-10^{-2} mbar)

M4, M5 Meßröhre für Feinvakuumbereich (0 - 30 mbar)

MS	Überdruckmanometer
Gas	Durchflußzähler für He-Gas
K	He-Kanne
⊗	Ventile

Mit der Pumpe [PU1] läßt sich im Probenraum [PR] der Druck bis ca. 10^{-1} mbar verringern (für T < 4,2 K erforderlich). In diesem Fall pumpt [PU2] (Fa. Alcatel, 125 m^3/h) das sich im POT befindliche flüssige Helium ab.
Eine Beschreibung der Helium-Rückgewinnungsanlage und Bedienungshinweise zum Abpumpen bzw. Einhebern des flüssigen Heliums finden sich in der Dissertation von Chr. Bräuchle. [53]

5.1.8 Heliumverbrauch

Zum Abkühlen des Magneten von Stickstoff- auf Heliumtemperatur werden etwa 15 Liter flüssiges Helium benötigt. Die besondere Konstruktion des Supraleitungsmagneten führt zu relativ hohen Abdampfraten, die allerdings stark vom jeweiligen Experiment bestimmt sind. Der minimale Verlust liegt bei 200 - 250 ml/h. Bei Temperaturerhöhung der Probe steigt dieser Wert auf ca. 400 - 450 ml/h, bei Spin-Echo-Experimenten sogar bis zu 1 l/h.
Mit Hilfe der in Abb. 16 aufgeführten Nachfülleinrichtung [AUT] kann gegebenenfalls ein Überhebern von flüssigem Stickstoff und Helium - gesteuert von zwei Höhenstandsanzeigern [ANZ] - automatisch erfolgen.

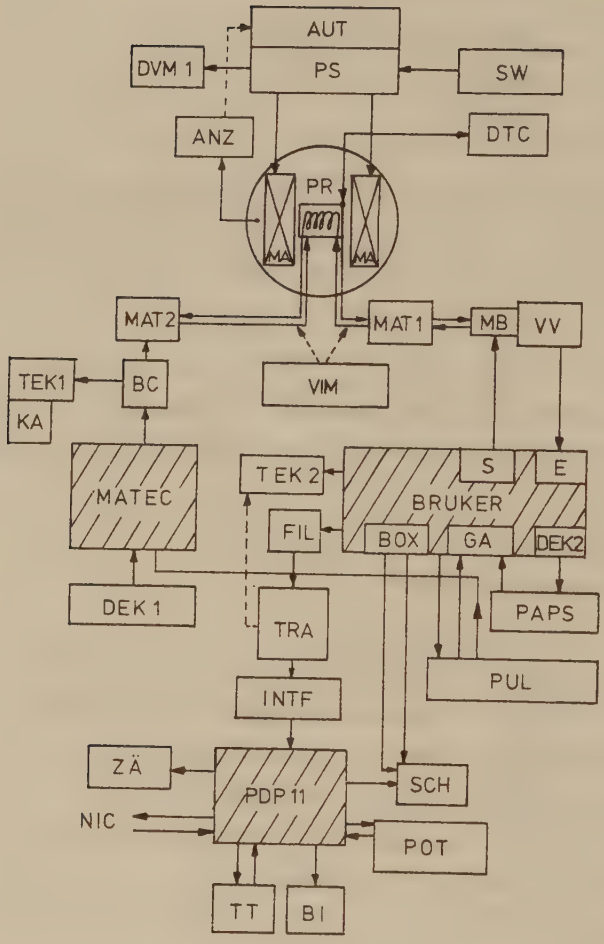

AUT
DVM 1
PS
SW
ANZ
DTC
PR
MA
MA
MAT2
MAT1
MB
VV
TEK1
BC
VIM
KA
MATEC
TEK 2
S
E
BRUKER
FIL
BOX
GA
DEK2
DEK 1
TRA
PAPS
PUL
INTF
ZÄ
PDP 11
SCH
NIC
POT
TT
BI

Abb. 16

5.2 Probenköpfe

5.2.1 Anforderungen

An die im Eigenbau erstellten Probenköpfe wurden folgende Anforderungen gestellt:

1. Gute mechanische Stabilität
2. Aufbau ohne ferromagnetisch verunreinigte Materialien
3. Gute Schwingkreiseigenschaften
4. Gute elektromagnetische Abschirmung
5. Geringe Masse, d.h. kleine Heliumverluste

zu 1. Hier mußte auf ähnliche Ausdehnungkoeffizienten der verwendeten Materialien geachtet werden (z.B. Kupfer und PVC). Verbindungen durch Klebstoff erwiesen sich nicht als tieftemperaturbeständig.

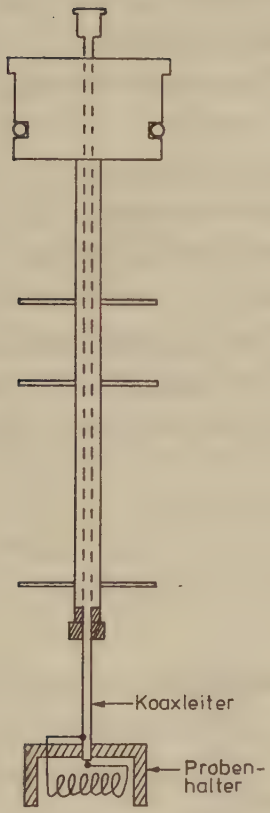
zu 2. Um geringe Wärmeleitung zur Probe hin zu erhalten, muß zumindest der obere Teil des Probenkopfes aus Stahl- oder Neusilberrohren gefertigt werden. Deren ferromagnetische Verunreinigungen stören aber nicht allzu sehr. Wichtiger ist die Qualität der innerhalb des Magnetfelds verwendeten Metalle (im wesentlichen Kupfer). Hier kann aber eine genauere Aussage erst getroffen werden, wenn eine magnetische Waage für den Temperaturbereich bis 4,2 K zur Verfügung steht (siehe Dissertation J. Abart) [41]

zu 3. Der Schwingkreis soll eine möglichst hohe Güte aufweisen, kompakt gebaut sein, wenig Streukapazitäten und hohe Spannungsfestigkeit besitzen und von außen abstimmbar sein (möglichst auf 50Ω). Außerdem sollten die Elemente des Schwingkreises temperaturunabhängiges Verhalten zeigen, um dauerndes Nachstimmen zu vermeiden.

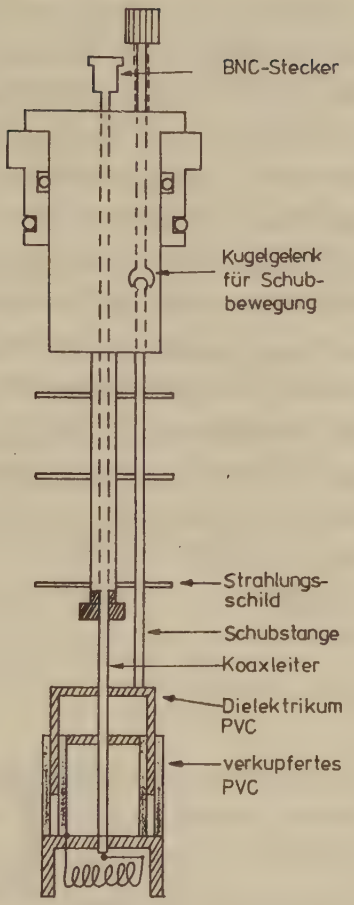
5.2.2 Ausführung der Probenköpfe

Es wurden 2 Probenköpfe entwickelt, die im folgenden mit A und B bezeichnet werden sollen (Abb. 17). Beiden gemeinsam ist die Zuführung der Hf-Leistung über ein halbstarres Koaxialkabel (50Ω, semirigid coaxial line, Fa. Auriema) und die Auslegung des Schwingkreises als Serienresonanzkreis. Das Koaxialkabel besitzt dabei im oberen Teil einen Außenmantel aus Stahl (geringere Wärmeleitfähigkeit) und im unteren Teil einen Außenmantel aus Kupfer (kaum ferromagnetische Verunreinigungen). Bei den relativ niedrigen Meßfrequenzen von 10 - 45 MHz macht sich die Stoßstelle zwischen den beiden Koaxialleitern noch nicht allzu sehr bemerkbar.

Beim Probenkopf A befindet sich die Spule innerhalb des Probenraums, Abstimm- und Anpasskondensator dagegen außerhalb des Magneten. Dies hat den Vorteil von geringeren Heliumverlusten beim Abkühlen, außerdem läßt sich die Ab-



PROBENKOPF A



PROBENKOPF B

Abb. 17

stimmung des Schwingkreises bequemer durchführen. Auf der ca. 1,5 Meter langen Leitung zwischen Spule und Kondensator treten andererseits Verluste durch Dämpfung oder Abstrahlung auf, die bewirken, daß der Probenkopf A im Mittel ein 2 - 3fach schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis besitzt als Probenkopf B.

Bei diesem befindet sich der gesamte Schwingkreis innerhalb des Magneten und ist von außen über ein Schubgestänge abstimmbar. Dabei wird ein Dielektrikum aus PVC in einem festen Zylinderkondensator (C ≈ 20 pF) bewegt. Dieser ist aus verkupfertem PVC aufgebaut. PVC weist gegenüber reinem Kupfer eine wesentlich geringere Wärmekapazität je Volumeneinheit auf. Damit treten kleinere Heliumverluste beim Abkühlen auf.

5.2.3 Probenspulen

Die optimale Dimensionierung der Probenspulen wurde in Anlehnung an eine Arbeit von Lorenz [54] vorgenommen. Versuchsweise wurden auch andere Spulen verwendet, doch ergab dies keine Verbesserung mehr.

Spule für	Pt^{195}-NMR	Ag^{109}-NMR
Material	99,999 at% Cu	99,9 at% Cu
Drahtdurchmesser	0,8 mm	0,4 mm
Länge der Spule	25 mm	25 mm
Spulendurchmesser	10 - 12 mm	10 - 12 mm
Windungszahl	7	34
Aufbau:	freitragend	aufgeklebt auf Probengläschen

SEDOR-Spule:

Beim SEDOR-Experiment (siehe 2.5.3) muß die Probe gleichzeitig mit zwei Frequenzen (10 bzw. 45 MHz) bestrahlt werden. Dabei wurde die Spule für die Pt-Resonanz (45 MHz) als Helix ausgebildet und so dicht wie möglich um die Probe gewickelt. Die zweite Frequenz wurde über ein Paar von Helmholtzspulen der Probe so zugeführt, daß die beiden H_1-Felder senkrecht aufeinander standen (und selbstverständlich jeweils senkrecht zum statischen Feld H_0). Hauptschwierigkeit ist der geringe Drahtdurchmesser der Helmholtzspule, der einen Spulenkörper erforderlich macht, bei dem alle Wicklungen sauber parallel angebracht werden können. Wenn diese Bedingung nicht sehr sorgfältig eingehalten wird, entspricht die Überschlagsfestigkeit der Spule nicht den Anforderungen eines Impulsexperiments. Die Konstruktion des Spulenkörpers ist in Abb. 18 in der Draufsicht dargestellt:

Abb. 18

Mit dem inneren Zylinder K aus PVC sind zwei Halbschalen H_1 und H_2 mit dem PVC-Spezialkleber "Tangit" verschweißt worden. H_1 und H_2 haben auf ihrer Innenseite Einfräsungen, die genau dem Drahtdurchmesser entsprechen. Dadurch ist

es unmöglich, daß zwei Wicklungen übereinander zu liegen kommen. Die Helix für die Pt-Resonanz befindet sich innerhalb von K (nicht eingezeichnet).

5.3 Spektrometerteil

5.3.1 Anpassung

Das vom Spektrometer erreichbare Signal-Rausch-Verhältnis wird zu einem großen Teil von der Anpassung des Hochfrequenzsenders an die Probenspule bestimmt. Diesem Problem ist in der Literatur eine enorme Zahl von Veröffentlichungen gewidmet. [55-59]

Verwendet wurde folgende Prinzipschaltung des Schwingkreises:

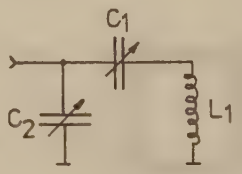


Abb. 19

Die Probe befindet sich dabei in der Spule L_1, die mit C_1 den Resonanzkreis bildet. C_2 dient zur Anpassung des komplexen Widerstands der Schaltung an den Wellenwiderstand (50 Ω) der Koaxialleiter zum Sender bzw. Vorverstärker (Ein- und Ausgänge ebenfalls 50 Ω). Realisiert aber wurden meistens folgende Schaltungen:

1. Probenkopf A:

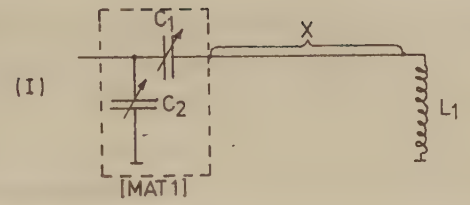


Abb. 20

X = Koaxialkabel der Länge X (≈1,5 m)

2. Probenkopf B:

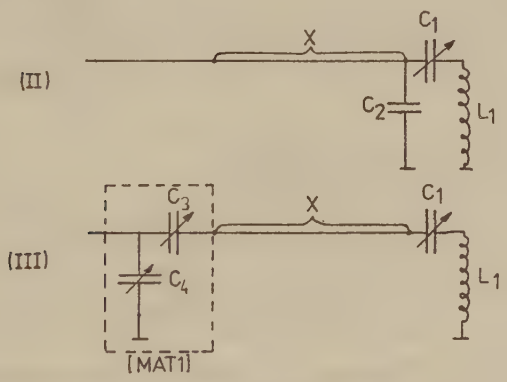


Abb. 21

C_2 = ausgewählter Festkondensator

Optimal wäre an sich Schaltung (II), d.h. ohne die Verwendung von langen Kabeln zwischen C_1 und C_2 oder gar zwischen C_1 und L_1, doch wird die Dimensionierung durch die starke Temperaturabhängigkeit der Festkapazitäten C_2 sehr erschwert.

Relativ übersichtliche Verhältnisse ergeben sich aber auch, wenn man $X = N \cdot \lambda/2$ wählt, wobei N ganzzahlig und λ die Wellenlänge im Kabel ist. Dies ist im Fall der Pt^{195}-NMR

($\approx$ 45 MHz) gut verwendbar, da sich dann $X \approx 1{,}5$ Meter ergibt. Für die Resonanzfrequenz des Silbers ($\approx$ 10 MHz) müßte man aber $X \approx 6$ Meter wählen. Bei einer derartigen Länge machen sich nicht nur Dämpfungsverluste im Kabel bemerkbar, sondern man findet auch eine starke Einstreuung von Störfrequenzen. Diese werden insbesondere verursacht vom Datenübertrag zwischen dem Rechner PDP11 und seinen peripheren Geräten, wie etwa Transientenrekorder oder Teletype (siehe 5.4). Cross et al[59] haben aber gezeigt, daß keine Notwendigkeit besteht, $X = \lambda/2$ zu wählen. Ein Kabel der Länge X transformiert z.B. eine Induktivität L gemäß: [59,60]

$$Z = Z_o \frac{(j\omega L) + Z_o \tanh(\gamma X)}{Z_o + (j\omega L)\tanh(\gamma X)} \qquad (15)$$

wobei: Z_o = Wellenwiderstand des Kabels (i.a. 50Ω)

$$\gamma = \alpha + j\frac{\omega}{v}$$

α = Dämpfungskonstante

v = Lichtgeschwindigkeit im Kabel ($\approx \frac{2}{3} v_{Vakuum}$)

Eine Abstimmung des gesamten Schwingkreises erfolgt am besten über verlustarme Luftkondensatoren. Daher müssen X und L so gewählt werden, daß Z induktiv wird. Damit lassen sich relativ leicht diejenigen Werte von C_1 und C_2 berechnen, die zu einer Transformation nach 50Ω führen. Mit Hilfe des Vektor-Impedanz-Meters wurden derartige Rechnungen für einige einfache Fälle nachgeprüft. Es zeigte sich, daß bereits oberhalb von etwa 10 MHz deutliche Abweichungen vom theoretischen Wert auftreten, vermutlich bedingt durch nicht berücksichtigte Kabelverluste. Im Bereich unterhalb von 10 MHz ist eine derartige Rechnung aber sehr nützlich.

Im allgemeinen wurde der Einfachheit halber trotzdem ein "Trial-and-Error"-Verfahren zur Abstimmung unter Zuhilfenahme des Vektor-Impedanz-Meters vorgezogen.

5.3.2. Spektrometer

Verwendet wurde ein Kernresonanz-Impuls-Spektrometer der Fa. Bruker (Typ SXP 4-100) mit einem Frequenzbereich von 4 - 100 MHz, einstellbar in kleinsten Schritten von 1 Hz.

Die Ausgangsleistungen des Geräts sind frequenzabhängig und liegen in der Größenordnung von 1 - 3 kW. Damit können H_1-Felder bis zu 50 Gauss erzielt werden. Die für das Spektrometer typischen Totzeiten variieren zwischen 10 und 50 µsek. Mit den im Eigenbau erstellten Probenköpfen konnten diese Werte allerdings bei weitem nicht erreicht werden. Im allgemeinen wurden etwa dreimal so hohe Werte gefunden. Wahrscheinlich liegt es daran, daß alle Experimente bei sehr tiefen Temperaturen ausgeführt wurden, wo man eine Erhöhung der Güte des Schwingkreises und damit auch eine verlängerte Totzeit findet. Möglicherweise entsteht ein Teil der Totzeit auch aus magnetoakustischen Ringingeffekten (siehe 5.3.3), die proportional zu H_o^2 sind und sich demzufolge in den Spezifikationen der Fa. Bruker (gemessen bei 2,1 Tesla) nicht niederschlagen. Kurze Totzeiten sind aber andererseits bei fast allen durchgeführten Experimenten von untergeordneter Bedeutung, da die stark inhomogen

verbreiterten NMR-Linien ohnehin nur mit Spin-Echo-Verfahren nachweisbar waren.
Wirkungsweise von Match Box [MB], Vorverstärker [VV], Sender [S], Empfänger [E], Pulsgenerator [PG] und der Signalverarbeitung sind in den Anleitungen zum Bruker-Spektrometer beschrieben (Abb. 16). [61] Ein Speicheroszillograf [TEK2] (Fa. Tektronix, Typ D13) ermöglicht eine visuelle Auswertung der Signale. Ein Boxcar-Integrator [BOX] (Fa. Bruker) dient zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Sein Ausgangssignal wird vom X-Y-Schreiber [SCH] (Fa. Houston, Typ 2000) registriert. Von Bedeutung ist die Fähigkeit des Boxcar-Integrators, das Integrationsintervall an einem vorwählbaren Zeitpunkt nach dem Impuls zu belassen, z.B. auf der Spitze des Echos (siehe 4.2). So kann man die Veränderung der Echointensität als Funktion des Magnetfelds aufnehmen, d.h. das Spin-Echo-Profil messen.

5.3.3 PAPS-Elektronik

Eine unliebsame Begleiterscheinung von gepulsten Kernresonanz-Experimenten bei relativ niedrigen Frequenzen (etwa $\leq$ 15 MHz) ist das Auftreten von sog. magnetoakustischen Ringingeffekten. [50,51] Hierbei handelt es sich um die Anregung von stehenden akustischen Wellen in den metallischen Oberflächen von Probenkopf, Probenraum der Spule oder auch der (metallischen) Probe selbst. Diese Schwingungen werden vom Hf-Impuls in der Spule ausgelöst, wirken aber auf diese

zurück und verhindern die Beobachtung des NMR-Signals manchmal bis zu einigen Millisekunden nach dem Impuls. Zur Beseitigung dieses Störeffekts gibt es bis heute zwar eine Reihe von Vorschlägen, doch lassen sich diese bei der vorliegenden Geometrie von Magnet- und Probenraum kaum verwenden.

Die vermutlich einzig gangbare Lösung ist die Verwendung einer neuen Pulsfolge, der sog. PAPS-Sequenz (= Phase Alternated Pulsed Sequence, Patent Fa. Bruker). Bei dieser modifizierten Pulsfolge wird nach jedem Triggerimpuls die Phase der Referenz-Frequenz um genau 180° verschoben. Dadurch wird sich auch das NMR-Signal im Vorzeichen ändern, nicht jedoch das magnetoakustische Ringing, da es sich ja um stehende Wellen handelt. Wenn nun beim Akkumulieren des Signals im Computer abwechselnd addiert und subtrahiert wird, so wächst das NMR-Signal wie bisher, doch der Ringingeffekt wird eliminiert.

In der im Schaltplan C2 angegebenen PAPS-Schaltung spielt eine völlige Symmetrie der beiden Signalwege eine entscheidende Rolle, da bereits Laufzeitverzögerungen von 30 nsek (z.B. typisch für NAND-Gatter) bei 10 MHz einen Phasenfehler von ca. 60° hervorrufen würden. Die PAPS-Elektronik wurde für den Frequenzbereich um 10 MHz (= Ag^{109}-NMR) und um 6 MHz (= Rh^{103}-NMR, siehe Dissertation J. Abart) ausgelegt, doch läßt sie sich ohne weiteres auf andere Frequenzen (bis etwa 30 MHz) erweitern.

5.3.4 Pulselektronik

Wie in 4.3 dargelegt, benötigt man für T_1-Messungen manchmal die sog. Sättigungsfolge $(N \cdot 90^o) - \tau - (90^o - 180^o)$. Da das Bruker-Spektrometer aber diese komplexe Pulsfolge nicht produzieren kann, wurde hierzu ein Pulser [PUL] in konventioneller TTL-Logik aufgebaut (Schaltplan C3). Die erzeugten Pulse werden dann dem Gate [GA] des Spektrometers zugeführt.
Am Pulser können die Breiten und Abstände der Impulse, sowie ihre Anzahl in weiten Grenzen frei gewählt werden. Die für T_1-Messungen wichtigste Zeit τ wird von einem Quarz abgeleitet. Da die B- und C-Impulse auch ganz abgeschaltet werden können, lassen sich natürlich auch alle einfachen Pulsfolgen damit erzeugen, wie sie etwa für die Messung der Knight-Verschiebung oder von T_2 notwendig sind.
Gleichzeitig mit dem B-Puls wird auf einem getrennten Ausgang noch ein ebenfalls in der Länge einstellbarer Impuls B' abgegeben, der für SEDOR-Experimente benötigt wird.

5.3.5 Matec-Spektrometer

Für SEDOR-Experimente, bei denen man 2 unabhängige Impulsspektrometer braucht, wurde ein Gerät der Fa. Matec eingesetzt. Dieses gibt im Frequenzbereich 0,5 - 30 MHz Ausgangsleistungen bis zu 2 kW ab. Die Sendefrequenz wird dabei von einer digitalen Frequenzdekade [DEK1] ($\pm$ 1 Hz) geliefert,

der Gatepuls stammt vom Pulser [PUL]. Der Hf-Impuls wird mit einer ähnlichen Kombination von Kondensatoren [MAT2] wie beim Bruker-Spektrometer an den Probenkopf angepaßt. Über einen bidirectional coupler [BC] (Fa. Bruker) wird ein geringer Teil der zum Probenkopf laufenden Welle ausgekoppelt und mit einem sehr schnellen Speicheroszillographen [TEK1] (Tektronix, Typ 466, 100 MHz) registriert, eventuell auch mit einer Kamera [KA] fotografiert (Fa. Steinheil).

5.4 Signalverarbeitung

5.4.1 Filterung

Die im Bruker-Spektrometer eingebaute Filterung durch einfache RC-Glieder erwies sich oft als zu wenig wirkungsvoll. Daher wurden aktive Filter, ausgelegt als 4-polige Butterworth-Filter [FIL] für eine Reihe von Festfrequenzen gebaut (siehe Schaltplan C4) und deren Dimenionierung nach Berechnungen von Foster [62] vorgenommen. Beim Bau wurde auf sehr sorgfältige Einhaltung der Toleranzen der Bauelemente geachtet. Die gemessenen Frequenzgänge stimmen hervorragend mit den berechneten überein.

5.4.2 Transientenrekorder

Verursacht durch starke inhomogene Linienverbreiterung sind die meisten der beobachteten Echos sehr schmal (typische Echobreite 10 - 100 µsek). Daher reicht die zeitliche Auflösung, d.h. die Geschwindigkeit des im Computer PDP11 eingebauten Analog-Digital-Wandlers nicht aus (35 kHz ≙ 28,5 msek pro Punkt). Geeignet ist nur ein Transientenrekorder [TRA], der Konversionsraten im MHz-Bereich besitzt. Verwendet wurde ein Gerät der Fa. Canberra (Typ DL 905) mit einer maximalen Geschwindigkeit von 200 nsek pro Punkt (= 5 MHz).
Im Transientenrekorder werden 1024 Worte zu je 8 bit abgespeichert und dann zum Rechner PDP11/10 übertragen. Die hierfür nötige Zeitspanne hängt im wesentlichen von der Lesegeschwindigkeit der PDP11 bzw. von der verwendeten Hard- und Software ab. Als untere erreichbare Grenze für den ganzen Datenübertrag kann etwa 20 msek angesehen werden (zur Zeit etwa 40 msek).

5.4.3 Computer PDP11/10

Die Datenakkumulation zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses, alle eventuellen Manipulationen an den Spektren (z.B. Fouriertransformation, Untergrund-Subtraktion, Glättungen etc.), die Speicherung aller Spektren auf Magnetplatten und die Datenausgabe an Schreiber oder Plotter

werden von dem Prozeßrechner PDP11/10 (Fa. Digital Equipment) übernommen. Da dieser Rechner auch in Fortran IV programmierbar ist, wurden eine Reihe von numerischen Problemen bei der Auswertung der NMR-Daten ebenfalls an der PDP11 gelöst.

Dieser 16-bit Rechner besitzt 16 K Kernspeicher, ein Doppellaufwerk für Floppy Disks, ein programmierbares Digitalinterface [INTF], eine Teletype [TT], sowie einen Bildschirm [BI] zur graphischen Darstellung der Spektren (Abb. 16). Ein vom Hersteller zur Verfügung gestelltes Assemblerprogramm zur Datenmanipulation, genannt SPARTA (= Signal Processing And Real Time Analysis) mußte allerdings für die Bedürfnisse eines NMR-Experiments stark verändert und erweitert werden. Wichtigster Punkt hierbei ist die schnelle Datenübernahme aus dem Transientenrekorder [TRA] bei möglichst ungestörter Beobachtungsmöglichkeit der Spektren am Bildschirm. Hier konnte sehr gut die Interruptfähigkeit des Rechners ausgenützt werden. Da leider Transientenrekorder und Computer leicht unterschiedliche Zahlsysteme haben (die Null wird im Rechner als 000000 dargestellt, im Transientenrekorder aber als 000200 (jeweils oktal!)), muß von jedem Datenpunkt die dezimale "128" abgezogen werden. Um hier beim Datentransfer wenig Zeit zu verlieren, wurde ein 16-bit Volladdierer [INTF] gebaut, der zu dieser Operation nur ca. 250 nsek bracht (siehe Schaltbild C5).

Alle Leitungen aus dem Kernspeicher ins Interface [INTF] und von dort zum Transientenrekorder wurden mindestens einfach (z.T. sogar 2 - 3fach) abgeschirmt, um sowohl Einstreu-

ungen als auch Abstrahlungen zu vermeiden. Trotzdem ist es nicht vollständig gelungen, den Probenkopf im Magneten bzw. die Leitungen von dort zum Vorverstärker so gut abzuschirmen, daß nicht doch manchmal Störungen beobachtet wurden. Eine Abhilfe ist hier vermutlich nur durch Datenübertragung auf rein optischem Weg möglich, d.h. durch Glasfaseroptik.

Die im Rechner akkumulierten Daten werden am Bildschirm [BI] dargestellt, dort eventuell korrigiert, auf Magnetplatte (Floppy Disk) abgespeichert und zu einem beliebigen, späteren Zeitpunkt wieder eingelesen und zum Schreiber [SCH] übertragen (der auch als Plotter verwendet werden kann). Eine Reihe weiterer Befehle, um die das SPARTA-Programm erweitert wurde, sei hier nur kurz erwähnt:

1. Subtraktion der Grundlinie
2. Rotation der Spektren
3. Ausplotten oder -schreiben
4. Multiplikation mit einer Exponentialfunktion
5. Frequenzanalyse
6. Peakhöhenanalyse
7. PAPS-Sequenz
8. Multipuls-Datenaufnahme
9. Phasenverschiebung 1. und 2. Ordnung
10. Logarithmusfunktion
11. Modifikation des Fourier-Transformationsprogramms

Alle aufgeführten Programme sind in Assembler-Sprache geschrieben.
Ein 8stelliger Dezimalzähler [ZÄ] mit 7-Segment-Anzeige wurde selbst gebaut, um die Zahl der Durchgänge beim Aufaddieren von Spektren registrieren zu können (siehe Schaltplan C6). Außerdem wurden einige für die Bildschirmdarstellung notwendigen Markierstriche, die sog. "Cursors", durch Eingabe von einstellbaren, hochstabilisierten Gleichspannungen [POTI] auf die entsprechenden Analog-Eingänge des Rechners gegeben.

5.4.4 Nicolet-Rechner

Zwischen der PDP11 und einem in der Arbeitsgruppe anderweitig verwendeten Nicolet-Rechner [NIC] wurde zusammen mit H. Kabza eine Datenleitung erstellt, die sowohl ein schnelles Einlesen von Programmen in die [NIC] ermöglicht, als auch ein Überlesen von dort gemessenen Spektren zur PDP11 und eventuelle mathematische Auswertung mit komplexeren Fortran-Routinen. [63]

5.5 Magnetische Waage

Die verwendete magnetische Waage wurde ausführlich von J. Abart in seiner Diplomarbeit [64] beschrieben. Deswegen seien hier nur einige wesentliche Kenngrößen angeführt:

Die magnetische Waage arbeitet nach dem Faraday-Prinzip (Sartorius-Waage, Magnetfeld bis 0,8 Tesla). Eine Suszeptibilitätsänderung von $2 \cdot 10^{-9} \frac{cm^3}{g}$ läßt sich noch auf 1 % genau bestimmen. Temperaturabhängige Messungen sind möglich bei 77 K und von ca. 110 K bis 550 K. Als Standardsubstanz wurde $Co\,Hg(SCN)_4$ verwendet.
Zur Zeit wird die Waage für den Temperaturbereich von 4,2 K bis 120 K ausgerüstet (siehe Dissertation J. Abart).

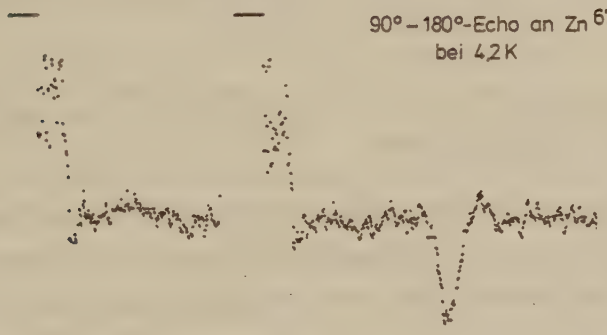
5.6 Empfindlichkeit der gesamten NMR-Anlage

Es ist nicht ohne weiteres möglich, eine Empfindlichkeitsangabe für Festkörper-NMR-Spektrometer zu machen. Bei Intensitätsvergleichen spielen häufig Reinheit des verwendeten Probenmaterials, Gitterfehler, Schüttdichten etc. eine große Rolle.
Deswegen soll hier auf einem anderen Weg versucht werden, die erreichte Empfindlichkeit des erstellten Meßplatzes vor Augen zu führen: Es ist mit dieser Anlage erstmals gelungen, die in der NMR-Spektroskopie seit über 20 Jahren gesuchte Resonanz von reinem Zn^{67}-Metall im festen Zustand zu messen. Dieser Erfolg kann als Maßstab für die Leistungsfähigkeit der Anlage angesehen werden.

Zink war bisher das einzige, vom chemischen Standpunkt aus wichtige Element, das sich als reines Metall dem Zugang durch die NMR-Spektroskopie entzogen hatte. Der Grund hier-

für lag sicher einerseits an der durch starke Quadrupol-Wechselwirkung enorm verbreiterten Linie (d.h. an äußerst schmalen Echos und an der kleinen Zahl resonanzfähiger Kerne) und andererseits an der geringen Empfindlichkeit wegen des niedrigen gyromagnetischen Verhältnisses und der kleinen Isotopenhäufigkeit (4,11 at%).

Vor ca. 1 Jahr ist es Bucklisch et al [65] und Kerlin et al [66] erstmals gelungen, Zink in flüssigem Zustand zu spektroskopieren. Beide Arbeitsgruppen konnten jedoch kein Zn^{67}-Signal unterhalb des Schmelzpunkts mehr finden.
Die im erstellten Meßplatz erreichbaren tiefen Temperaturen sorgen für eine günstige Boltzmannbesetzung, während die schnelle Datenaufnahme durch den Transientenrekorder auch noch sehr schmale Echos registrieren kann. Einige Überlegungen zur Auswertung der Zn^{67}-Signale finden sich im Anhang A.



6. THEORIE

6.1 Allgemeines zur Abschirmung

Alle folgenden Betrachtungen beschäftigen sich - falls nicht ausdrücklich anders bemerkt - mit unmagnetischen, verdünnten Substitutionslegierungen, in denen das Wirtsmetall ein "einfaches" Metall ist, also das Modell der freien Leitungselektronen noch zulässig ist. Komplikationen, die sich aus dem Vorhandensein von d-Leitungsbändern bei den Edelmetallen Cu, Ag und Au doch eventuell ergeben, lassen sich nur schwer erfassen und werden im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt. Für den hier interessierenden Fall einer Silber-Matrix wird dieses Vorgehen zulässig sein, da die d-Bänder von Ag bezüglich der Fermikante recht tief liegen (ca. 2 eV bei Ag, ca. 1 eV bei Cu und Au) und außerdem die Fermifläche fast sphärisch ist. [67]
Als Verunreinigungen sollen zunächst nur B-Metallatome wie Cd, In, Sn oder Sb betrachtet werden.

Bei Kernresonanzexperimenten am Wirtsmetall findet man nun generell folgendes: [68-70]

1. Die Knight-Verschiebung ändert sich über einen oft recht großen Konzentrationsbereich (z.T. bis 15 at%) linear mit der Konzentration c der Verunreinigungsatome.

2. Die Größe dieser Änderung hängt mit dem Valenzunterschied Z zwischen Wirts- und Verunreinigungsatom zusammen.
3. Die Linienbreite nimmt zu (etwa proportional zu $\sqrt{c}$) und hängt ebenfalls von Z ab.

Diese Befunde gelten sowohl für feste als auch für flüssige Legierungen. [70]

Die beobachtete Linienverbreiterung konnte mit Hilfe von Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder indirekter Austauschkopplung nicht erklärt werden. [71]

Die Deutung gelang schließlich Friedel und seinen Mitarbeitern im Rahmen eines Abschirmmodells [71-73] (vorgeführt am Beispiel AgSn):

Baut man ein Sn-Atom in eine Ag-Matrix ein, so stellt die Verunreinigung ein attraktives Potential (Z = +3) für Leitungselektronen dar (ein Sn-Atom kann 50 Elektronen binden, ein Ag-Atom nur 47). "Repulsiv" hieße in diesem Zusammenhang also nichts anderes als "weniger attraktiv als die Matrixatome". Da in der AgSn-Legierung metallische Leitfähigkeit vorliegt, werden sich die Leitungselektronen so verteilen, daß keine langreichweitigen elektrischen Felder auftreten und die Überschußladung Z = +3 des Sn-Atoms abgeschirmt ist. Friedel et al konnten zeigen, daß diese Abschirmung fast vollständig innerhalb der Wigner-Seitz-Zelle des Verunreinigungsatoms erfolgt, aber kleine Oszillationen der Elektronenladungsdichte bis zu einigen Gitterabständen weit hinausreichen.

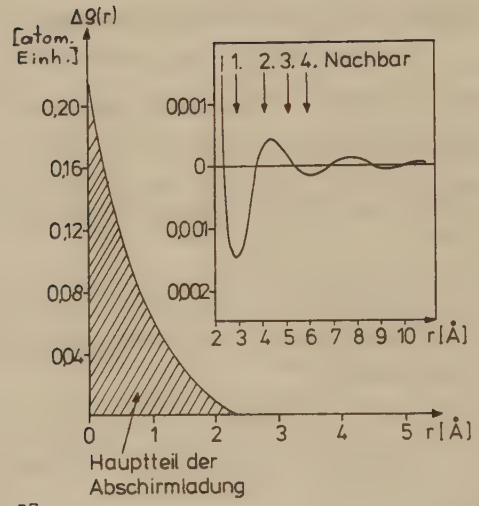


Abb. 23

Diese sog. "Friedel"-Oszillationen nehmen asymptotisch wie $\frac{1}{r^3}$ ab und führen dazu, daß die nächsten Nachbarn eines Sn-Atoms sich in unterschiedlichen lokalen Feldern befinden (Abb. 23). In einem NMR-Experiment erwartet man also eine intensive Hauptlinie von denjenigen Ag-Atomen, die sich sehr weit weg vom Sn-Atom befinden und eine Reihe von "Satellitenlinien" von Ag-Atomen, die nahe zum Sn-Atom liegen. Bei genügender Auflösung der Spektren und richtiger Zuordnung der Satelliten könnte man mit einer derartigen Messung direkt die Friedel-Oszillationen ausmessen.

Bei 3d-Verunreinigungen (z.B. CuFe, CuMn) ist dieses Vorgehen beim magnetischen Gegenstück zu den Ladungsoszillationen, nämlich den Spindichte-Oszillationen (die sog. RKKY-Wechselwirkung) in neuester Zeit erfolgreich gewesen. [74,7]

So konnten etwa am CuMn 8 Satelliten gemessen und interpretiert werden. Bei unmagnetischen Legierungen (z.B. AgSn) sind die Effekte viel kleiner, d.h. die Satelliten können nicht einzeln aufgelöst werden, sondern tragen nur zur Linienbreite bei. [76] Diese Erklärung für die Linienverbreiterung liefert die richtige Größenordnung. Die im folgenden Abschnitt vorgeführte Rechnung zeigt, daß die Verschiebung der NMR-Linie ebenfalls mit der Abschirmvorstellung bzw. den Friedel-Oszillationen erklärt werden kann.

6.2 Phasenverschiebungsmethode

Die mathematische Behandlung des Abschirmproblems ist mit einer Reihe verschiedenartiger Verfahren möglich. [77,78] Näher eingegangen werden soll nur auf die Streuwellentheorie, da diese einerseits in der Literatur am häufigsten verwendet wird und andererseits anschaulich ist. [71-73]
Die Leitungselektronen werden als ebene Wellen beschrieben:

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \qquad (16)$$

Ein Verunreinigungsatom wird durch ein Störpotential $\Phi(\vec{r})$ dargestellt, das als sphärisch symmetrisch angenommen werden soll. Die Lösung des quantenmechanischen Problems der Streuung ebener Elektronenwellen am sphärischen Potential findet sich in einer Reihe von Lehrbüchern, so daß hier nur die wesentlichen Schritte angedeutet werden sollen. [79-81]

Die an Φ gestreuten Wellen haben folgende asymptotische Form: (= einlaufende ebene Welle + auslaufende Kugelwelle)

$$(17) \qquad \psi_k'(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} + f(\theta)\,\frac{e^{ikr}}{r}$$

$f(\theta)$ wird als Streuamplitude bezeichnet.
Eine Entwicklung von ψ_k und ψ_k' nach Partialwellen, d.h. in Form von normierten Legendre-Polynomen $P_l(\cos\theta)$ führt zu:

$$(18) \qquad f(\theta) = \frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,e^{i\delta_l}\cdot\sin\delta_l\cdot P_l(\cos\theta)$$

Die Größen δ_l heißen Phasenverschiebungen. Ihre Bedeutung wird klar, wenn man sich die asymptotische Entwicklung der Radialfunktionen R_l der entsprechenden Partialwellen von ψ_k und ψ_k' ansieht:

$$(19) \qquad \text{bei } \psi_k: \quad \lim_{r\to\infty} R_l(r) \sim \frac{1}{kr}\sin\left(kr - \frac{l}{2}\pi\right)$$

$$(20) \qquad \text{bei } \psi_k': \quad \lim_{r\to\infty} R_l(r) \sim \frac{1}{kr}\sin\left(kr - \frac{l}{2}\pi + \delta_l\right)$$

Man sieht, daß das Streuzentrum eine Phasenverschiebung der auslaufenden Welle bewirkt. Die gesamte Information über den Streuprozeß ist in den Werten von δ_l enthalten ($l = 0$ bis ∞). Eine positive Phasenverschiebung bedeutet, daß die Radialfunktion zum Störzentrum hin verlagert wird. Angewandt auf das hier vorliegende Streuproblem von Leitungselektronen an einer Verunreinigung in einer Legierung heißt das beispielsweise, daß ein positives $\delta_0, \delta_1, \delta_2$ einer ver-

größerten s-, p-, d-Elektronen-Ladungsdichte in der Nähe des Störatoms entspricht. Unter Verwendung eines mehr oder weniger gut gewählten Potentials kann eine Berechnung der Phasenverschiebungen δ_l also wichtige Informationen über die Zusammensetzung der Abschirmladung erbringen.
Wie eine darartige Rechnung durchgeführt werden muß, wo die Schwierigkeiten liegen, bzw. welche Möglichkeiten sonst noch bestehen, einen realistischen Satz von Phasenverschiebungen zu erhalten, ist im Abschnitt 6.4 näher ausgeführt.

Es ist noch wichtig festzustellen, daß die Phasenverschiebungen bei gegebenem Streupotential von der Energie der ankommenden Welle abhängen.

6.3 Streuphasenanalyse der Knight-Verschiebung

Die Ladungsdichte pro Volumeneinheit am Punkt $\vec{r}$ ist:[71]

$$\varrho(\vec{r}) = \sum_k \psi_k^*(\vec{r})\ \psi_k(\vec{r}) \tag{21}$$

Für denselben Punkt $\vec{r}$ in der Legierung gilt dagegen:

$$\varrho(\vec{r}) + \Delta\varrho(\vec{r}) = \sum_k \psi_k'^*(\vec{r})\ \psi_k'(\vec{r}) = \tag{22}$$

$$= \sum_k \left[e^{i\vec{k}\vec{r}} + f(\theta)\frac{e^{-ikr}}{r} \right] \left[e^{i\vec{k}\vec{r}} + f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r} \right]$$

setzt man (18) für $f(\theta)$ ein und verwendet Entwicklungen nach Legendrepolynomen $P_l(\cos\theta)$, so erhält man:

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{2l+1}\cdot i^l j_l(kr)\cdot P_l(\cos\theta) \qquad (23)$$

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} + f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r} = \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{2l+1}\; i^l \delta_l f_l(kr) P_l(\cos\theta) \qquad (24)$$

wobei

$$f_l(kr) = j_l(kr)\cos\delta_l - n_l(kr)\sin\delta_l \qquad (25)$$

$j_1(kr)$ und $n_1(kr)$ sind hierbei sphärische Bessel- und Neumann-Funktionen. Setzt man nun (24) in (22) ein und ersetzt die Summe über k durch ein Integral über die Fermifläche, so erhält man für die relative Änderung der Ladungsdichte im Abstand r:

$$\frac{\Delta\varrho(r)}{\varrho(r)} = \sum_l (2l+1)\left\{\left(n_l(kr) - j_l(kr)\right)\sin^2\delta_l(E_F) - j_l(kr)\,n_l(kr)\sin(2\delta_l(E_F))\right\} \qquad (26)$$

Wesentlich ist, daß man für die Phasenverschiebungen nur ihren Wert bei der Fermienergie zu kennen braucht.
Für die relative Änderung der Knight-Verschiebung K müßte man an sich gemäß (7) den Ansatz machen:

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta\varrho}{\varrho} + \frac{\Delta\chi_p}{\chi_p} \qquad (27)$$

Der 1. Term entspricht dabei einer lokalen Änderung der Wellenfunktion durch das Legieren. Der 2. Term beschreibt die Veränderung der Paulisuszeptibilität, die verursacht werden könnte durch eine Variation der Zustandsdichte oder

des Volumens der Wigner-Seitz-Zelle (entsprechend einer Änderung der Gitterkonstanten). Bei infinitesimaler Verdünnung der Legierung vernachlässigt Friedel den 2. Term in (27). Dem liegt folgende Überlegung zugrunde: Ein Verunreinigungsatom stellt im allgemeinen eine drastische Störung der elektronischen Struktur des Systems dar, die nur ausgeglichen ("abgeschirmt") werden kann durch lokale Änderungen der Wellenfunktion. Die Fermienergie oder Bandstruktur wird sich bei infinitesimaler Verdünnung bei Legierungen des Typs AgSn oder auch AgPt nur wenig ändern. Wollte man wirklich eventuelle Änderungen von X_p mitberücksichtigen, ließe sich dies wohl nur im Rahmen einer KKR-Bandstruktur-Rechnung durchführen. [3]

Es gelte also:

$$\frac{\Delta K(R_i)}{K(R_i)} = \frac{\Delta \varrho(R_i)}{\varrho(R_i)} \qquad (28)$$

(R_i = Gittervektor)

Die Berechnung der Knight-Verschiebung für ein Matrix-Atom am Ort R_i hat sich also wegen (26) reduziert auf die Kenntnis der Phasenverschiebungen. Wieviele man davon zur Beschreibung des Streuproblems kennen muß, hängt vom Verhältnis der Energie der einfallenden Welle zur Potentialtiefe ab. Bei den in einer Legierung vorliegenden Verhältnissen ergibt sich erfreulicherweise, daß man nur $\delta_0, \delta_1, \delta_2$ (evtl. noch δ_3) zu kennen braucht. Alle höheren Terme sind viel zu klein, um eine Rolle zu spielen.

Da die Phasenverschiebungen δ_l eine Erhöhung oder Verringe-

rung der betreffenden Ladungsdichte am Ort $\vec{r}$ anzeigen, aber - wie anfangs ausgeführt - die Abschirmung eine Ladungsneutralität verlangt, muß ein Zusammenhang zwischen den δ_l bestehen. Dieser wird als Friedel'sche Summenregel bezeichnet:

$$Z = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1)\, \delta_l(E_F) \qquad (29)$$

wobei Z die eingebrachte Überschußladung durch die Verunreinigung ist (z.B. Z = +3 für AgSn). So ist eine Zerlegung der Abschirmladung Z in ihre s-, p- und d-Anteile möglich:

$$Z_s = \frac{2}{\pi}\delta_0 \qquad Z_p = \frac{6}{\pi}\delta_1 \qquad Z_d = \frac{10}{\pi}\delta_2 \qquad (30)$$

Die ortsabhängigen Ladungsdichten führen zu Oszillationen des elektrischen Feldgradienten. [82-84] Besitzt das Wirtsatom ein Quadrupolmoment (z.B. Cu, Al), so erhält man eine starke Linienverbreiterung oder -verschiebung für die Kernresonanzlinien derjenigen Matrixatome, die dem Störatom benachbart liegen. Ihre NMR-Linien werden so breit, daß sie nicht mehr zur Intensität der Hauptlinie beitragen können. Deren Intensitätsabnahme wird recht gut beschrieben durch: [68]

$$I = I_o \cdot (1 - c)^n \qquad (31)$$

I_o = Intensität der reinen Matrix.

I = Intensität in der Legierung

c = Konzentration der Fremdatome

Die Größe n bestimmt die Intensitätsabnahme und wird als "Wipe-Out"-Zahl bezeichnet. Sie ist ein Maß für die Stärke

der Friedel-Oszillationen und nicht zuletzt ein experimenteller Zugang zu den Phasenverschiebungen.

Vor einigen Jahren ist es aber auch gelungen, reine Kernquadrupolübergänge an den nächsten Nachbarn eines Störatoms zu messen und damit die Ladungsoszillationen zu beobachten (bei Cu-reichen CuPt-Legierungen bis zur 8. Schale). [78]

Der Vollständigkeit halber soll noch erwähnt werden, daß in der Literatur sehr häufig nur der asymptotische Verlauf der Ladungsoszillationen zitiert wird: [78]

$$(32)\quad \Delta\varrho(r) = \frac{1}{4\pi^2}\sum_l (-1)^l (2l+1)\sin\delta_l \frac{\cos(2k_F r + \delta_l)}{r^3} =$$

$$= \frac{-\alpha}{2\pi^2 r^3}\cos(2k_F r + \Phi)$$

wobei:

$$\alpha \sin\Phi = \sum_l (-1)^l (2l+1)\sin^2\delta_l$$

$$\alpha \cos\Phi = \frac{1}{2}\sum_l (-1)^l (2l+1)\sin(2\delta_l)$$

Hier spielt also nur ein einziger Phasenwinkel Φ eine Rolle.

Die Berechnung der mittleren Änderung der Knight-Verschiebung in einer Legierung, in der Verunreinigungen mit der Konzentration c ($c \ll 1$) vorhanden sind, erfordert eine Summation über alle Gitterplätze und wurde von Daniel durchge-

führt: [71]

$$\frac{\overline{\Delta K}}{K} \approx c \sum_{R_i \neq 0} \frac{\Delta \varrho(R_i)}{\varrho(R_i)} \qquad (33)$$

Es ergab sich:

$$\Gamma := \frac{1}{c} \cdot \frac{\overline{\Delta K}}{K} = \sum_l \alpha_l \sin^2 \delta_l(E_F) + \beta_l \sin(2\delta_l(E_F)) \qquad (34)$$

bzw.

$$\alpha_l = (2l+1) \sum_{R_i \neq 0} \left[n_l^2(k_F R_i) - j_l^2(k_F R_i) \right] \qquad (35)$$

$$\beta_l = (2l+1) \sum_{R_i \neq 0} \left[j_l(k_F R_i) \cdot n_l(k_F R_i) \right] \qquad (36)$$

Hierbei hängen α_l und β_l nur von der Matrix ab. Für ein monovalentes FCC-Gitter (z.B. Cu, Ag) ergaben sich folgende Werte:

$\alpha_0 = 1{,}052$	$\beta_0 = 0{,}2$
$\alpha_1 = -2{,}4$	$\beta_1 = -1{,}2$
$\alpha_2 = -1{,}9$	$\beta_2 = 2{,}4$
$\alpha_3 = 4{,}9$	$\beta_3 = 3{,}5$

Die Größe $\Gamma = \frac{1}{c} \frac{\Delta K}{K}$ läßt sich somit leicht berechnen, wenn man sich einen Satz von δ_l-Werten verschafft, sei es aus Experimenten oder sei es aus Modell-Potential-Rechnungen (siehe 6.4 bzw. 6.5). In ähnlicher Weise hat Daniel die zweiten Momente der NMR-Linien berechnet und eine Linienverbreiterung etwa proportional zu $\sqrt{c}$ gefunden.

6.4 Semi-empirische Phasenverschiebungen

Der bisher beschriebene Formalismus von Leitungselektronenstreuung an dem Potential eines Fremdatoms ist Grundlage für eine Reihe weiterer physikalischer Meßgrößen. Hierzu zählen etwa die bereits erwähnten Wipe-Out-Zahlen, [82-85] elektrischer Restwiderstand, [86] optische Reflexion [87] oder Anisotropien von Dingle-Temperaturen (einem Maß für die Lebensdauer gestreuter Leitungselektronen beim de-Haas-van-Alphen-Effekt in Legierungen). [88]

Während der Zusammenhang der Phasenverschiebungen mit den meisten der erwähnten Messungen sehr kompliziert ist, läßt er sich für den Restwiderstand leicht angeben: [77]

$$\Delta\varrho = \frac{4\pi c}{Z_0 k_F} \sum_l l \cdot \sin^2(\delta_l(E_F) - \delta_{l+1}(E_F)) \qquad (37)$$

Z_0 = Valenz der Matrixatome

k_F = Fermivektor der Matrix

Um die in der Literatur durchwegs verwendete Nomenklatur beizubehalten, wird $\Delta\varrho$ sowohl für Ladungsdichten als auch für den Restwiderstand gebraucht. Aus dem Zusammenhang ist die jeweilige Bedeutung aber immer klar ersichtlich. Gleichung (37) kann man etwa zusammen mit der Friedel'schen Summenregel und einer Analyse von Wipe-Out-Zahlen verwenden, um δ_0, δ_1 und δ_2 auszurechnen. Hier gibt es zwar manchmal Mehrdeutigkeiten (wegen der $\sin^2$-Abhängigkeit), doch können diese häufig aus physikalischen Gründen geklärt werden.

Phasenverschiebungen, die auf solche oder ähnliche Weise gewonnen wurden, seien in Zukunft als semi-empirisch bezeichnet. Angewendet etwa auf die Erklärung der Knight-Verschiebung findet man i.a. eine qualitativ gute, manchmal auch quantitative Übereinstimmung (siehe Abb. 53). Die Bedeutung der semi-empirischen Phasenverschiebungen liegt darin, daß sie Bandstruktur-Effekte oder Mehrfachstreuungen im Gegensatz zu praktisch allen Rechenverfahren bereits beinhalten und somit die realen Verhältnisse in der Legierung besser beschreiben.

6.5 Berechnungen am einfachen Potentialtopf

Eine Berechnung der Phasenverschiebungen wäre möglich, wenn man das abgeschirmte Potential des Störatoms im Metallverband kennen würde. Bis jetzt gibt es allerdings erst einen Versuch, dieses Problem (am System AlMg) selbstkonsistent bezüglich der Friedel-Summe und der Poisson-Gleichung zu lösen. [89] Die dort erzielte Übereinstimmung mit den Experimenten ist recht beeindruckend. Ein Versuch von Leonard, dieses Rechenverfahren auf AlCr zu übertragen, scheiterte aber an Konvergenzproblemen (persönliche Mitteilung). Dies bedeutet, daß man zur Berechnung der Phasenverschiebungen i.a. noch auf einfache Modellpotentiale zurückgreifen und auf die Selbstkonsistenz verzichten muß. Der wohl

älteste und angesichts seiner Einfachheit erstaunlich erfolgreiche Ansatz stammt von Daniel und Friedel. [71,73]
Als Modellpotential wurde ein sphärisch symmetrischer Potentialtopf mit Radius a und der Tiefe $\frac{k_o^2}{2}$ angesetzt (Abb. 24) und freie Leitungselektronen mit der Fermienergie

$$E_F = \frac{1}{2}(3\pi^2 \frac{N}{V})^{2/3} = \frac{1}{2}k_F^2$$

daran gestreut ($\hbar = m = 1$, $\frac{N}{V}$ = Elektronendichte)

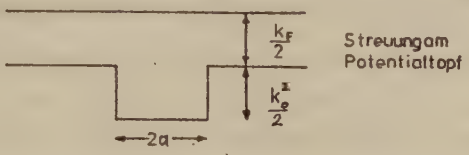


Abb. 24

2a entspricht dabei der Gitterkonstanten der Matrix. Die radiale Schrödingergleichung ist innerhalb und außerhalb des Potentialtopfs analytisch lösbar. Als Randbedingung bei r = a verwendet man die Übereinstimmung der logarithmischen Ableitung $\frac{1}{R_1}\frac{dR_1}{dr}$ von innerer und äußerer Lösung. Daraus folgt:

(38) $$\tan\delta_o = \frac{ka\, j_1(ka) - \beta_o\, j_o(ka)}{ka\, n_1(ka) - \beta_o\, n_o(ka)} \qquad \beta_o = k'a\,\frac{j_1(k'a)}{j_o(k'a)}$$

für $l > 0$: $$\tan\delta_l = \frac{ka\, j_{l-1}(ka) - \beta_l\, j_l(ka)}{ka\, n_{l-1}(ka) - \beta_l\, n_l(ka)} \qquad \beta_l = k'a\,\frac{j_{l-1}(k'a)}{j_o(k'a)}$$

wobei: $$k'^2 = k_o^2 + k^2$$

Diese Rechnung wird nun unter Variation der Potentialtiefe so lange durchgeführt, bis die erhaltenen δ_1-Werte der

Friedel'schen Summenregel genügen. So ergaben sich etwa für AgCd, AgIn, AgSn, AgSb folgende Werte für δ_1 bzw. $\Gamma = \frac{1}{c}\frac{\Delta K}{K}$ (gemäß (26))

	AgCd	AgIn	AgSn	AgSb
δ_o	0,532	0,830	1,00	1,11
δ_1	0,241	0,558	0,908	1,215
δ_2	0,028	0,063	0,109	0,178
Γ_{theor}	-0,15	-0,70	-1,1	-1,0
Γ_{exp}	-0,34	-0,7	-1,1	-1,2

Tab. 1

Man sieht, daß die berechneten Γ-Werte nicht nur das richtige Vorzeichen, sondern bis auf AgCd auch gute quantitative Übereinstimmung lieferten.

Ähnliche Rechnungen wurden später mit komplizierteren Potentialen (abgeschirmtes Coulomb-Potential [86] oder leicht modifiziertes Atompotential nach Herman-Skilmann [86]) durchgeführt. Diese verlaufen im Prinzip genauso wie oben geschildert: (numerische) Integration der Schrödingergleichung im Potential und Berechnung der Phasenverschiebungen aus den Randbedingungen mit anschließender Variation eines einzigen Potentialparameters, bis die Friedel'sche Summenregel erfüllt ist. Diese aufwendigeren Rechenverfahren liefern bezüglich der Interpretation von Knight-Verschiebungen deutlich bessere Ergebnisse als die Danielschen Rechnungen am einfachen Potentialtopf [90]. Dies widerlegt die in der

Literatur gelegentlich geäußerte Ansicht, daß die tatsächliche Form des Potentials eine untergeordnete Rolle spielt.

Nicht erwähnt wurde bisher, daß die geschilderten Rechenverfahren meistens noch eine Gitterverzerrung in der Legierung mitberücksichtigen. Diese von Blatt [91] eingeführte Korrektur führt zu einer deutlich besseren Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Dabei wird die abzuschirmende Ladung Z, die normalerweise gleich dem Valenzunterschied von Störatom und Matrix ist, ersetzt durch eine effektive Ladung Z_{eff}:

$$Z_{eff} = Z - \frac{\Delta V}{\Omega} = Z - Z_o \frac{1+P}{1-P} \frac{1}{a} \frac{da}{dc} \qquad (39)$$

Hierbei ist $\frac{\Delta V}{\Omega}$ die relative Änderung der Größe der Einheitszelle durch die Gitterverzerrung, Z_o die Valenz der Matrix und $\frac{1}{a} \frac{da}{dc}$ die Änderung der Gitterkonstanten beim Legieren. Unter P ist das Poisson-Verhältnis zu verstehen, das aus Kompressibilität æ und dem Elastizitätsmodul E berechnet werden kann [92] ($P = \frac{1}{2} - \frac{æ \cdot E}{6}$).

In Tabelle 2 wird die Größenordung dieses Effekts verdeutlicht:

Z	1 (AgCd)	2 (AgIn)	3 (AgSn)	4 (AgSb)
Z_{eff}	0,889	1,83	2,76	3,67

Tab. 2

Die Phasenverschiebungen von Tabelle 1 wurden bereits mit den korrigierten Z_{eff}-Werten berechnet.

6.6 Anderson-Modell, virtuell gebundener Zustand

Die bisherigen Betrachtungen sind von einer Legierung Typs M-B ausgegangen, wobei M eine "einfache" Matrix und B ein B-Metallatom (mit s-Valenz-Elektronen) war.

Betrachtet man dagegen ein Übergangsmetallatom T in einer Matrix M, so treten einige neue Phänomene auf, die sich aber durchaus in den bisherigen Rahmen der Streutheorie einfügen lassen. Das freie Atom T hat s- und d-Valenz-Elektronen. Man kann sich vorstellen, daß diese zunächst ans Leitungsband abgegeben werden und man ein Streuproblem am verbleibenden anziehenden Potential von T zu betrachten hat. Die Eigenschaft von T, im freien Atom d-Elektronen zu besitzen, wird sich im Legierungsverband in der Tatsache widerspiegeln, daß die Abschirmladung wieder aus den d-Elektronen aufgebaut wird. Bezüglich der Phasenverschiebungen bedeutet dies, daß δ_2 dominiert (sog. "Resonanzstreuung").

Man kann das Verhalten des Übergangsmetallatoms T in der Matrix aber auch ohne Streutheorie deuten. Diese Formulierung des Legierungsproblems (Typ M-T) stammt von Anderson (1961).[93] Demzufolge werden die zunächst sehr scharfen, innerhalb des Leitungsbandes von M liegenden d-Niveaus des T-Atoms durch s-d-Wechselwirkung verbreitert und auch in ihrer Lage etwas verschoben, bleiben aber im wesentlichen erhalten, entsprechend einer immer noch weitgehenden Lokalisierung der d-Elektronen.

Diesen innerhalb des Leitungsbandes befindlichen d-Zustand nennt man "virtuell gebundenen Zustand" (VBS). Seine Breite wird von den s-d-Streuprozessen bestimmt und könnte mit einiger Vorsicht als ein Maß für die "Aufenthaltsdauer" der d-Elektronen am Übergangsmetallatom gedeutet werden.

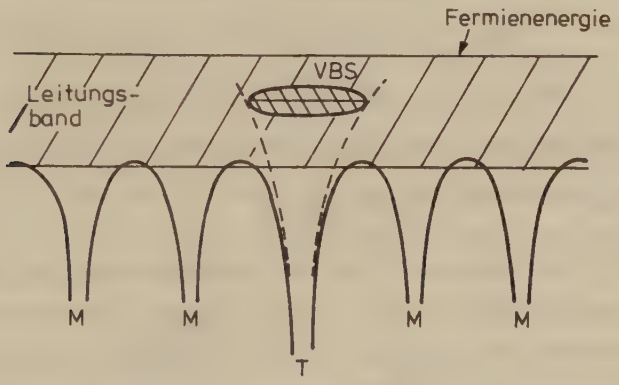


Abb. 25

Die mathematische Fassung des Andersonmodells ist ein kompliziertes Vielteilchen-Problem, das in voller Allgemeinheit ungelöst ist. In einer Hartree-Fock-Näherung findet man Äquivalenz zwischen Andersonbild und Resonanzstreuung.[94] Beides sind verschiedene Betrachtungsweisen ein und desselben Phänomens, d.h. sie führen zu denselben physikalischen Aussagen. Man spricht auch häufig vom Friedel-Anderson-Modell.

Der allgemeine Anderson-Operator lautet: [94]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_s^0 + \mathcal{H}_d^0 + \mathcal{H}_{sd} + \mathcal{H}_{int} \tag{40}$$

wobei: $\mathcal{H}_s^0, \mathcal{H}_d^0$ = ungestörte Systeme von s- und d-Elektronen

$\mathcal{H}_{sd}$ = Wechselwirkung zwischen s-Leitungs- und d-Elektronen (s-d-Mischung)

$\mathcal{H}_{int}$ = intraatomare Wechselwirkung der d-Elektronen

Die wesentliche mathematische Schwierigkeit liegt in der Behandlung des Terms $\mathcal{H}_{int}$. Im einfachsten Fall ist:

$$\mathcal{H}_{int} = U\, n_{d\sigma}\, n_{d\sigma'} \tag{41}$$

U ist eine Konstante, die die Coulombabstoßung der d-Elektronen beschreibt und $n_{d\sigma}\, n_{d\sigma'}$ ein Produkt von Teilchenzahl-Operatoren für d-Elektronen mit entgegengesetztem Spin σ (Einzelheiten in: [94-96]). Lösbar wird das Problem erst, wenn man die erwähnte Hartree-Fock-Näherung durchführt, also wieder zum Einteilchen-Bild übergeht.

$$\mathcal{H}_{int} = U\,(n_{d\sigma} \langle n_{d\sigma'} \rangle + \langle n_{d\sigma} \rangle\, n_{d\sigma'}) \tag{42}$$

Gleichung (42) sagt aus, daß sich ein d-Elektron mit Spin σ im gemittelten Feld aller d-Elektronen mit Spin σ' bewegt (und umgekehrt), d.h. es hat eine Entkopplung bezüglich σ und σ' stattgefunden.

Nun läßt sich das Problem unter Zuhilfenahme von Greensfunktionstechniken lösen und man erhält eine einfache Beschreibung des virtuell gebundenen Zustands. Die dem VBS

zuzurechnende d-Zustandsdichte $\varrho_d(E)$ stellt sich als Lorentzfunktion an der Stelle E_σ und mit der Breite Δ dar: [94]

$$\varrho_d(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(E-E_\sigma)^2+\Delta^2} \tag{43}$$

wobei:

$$\Delta = \pi \langle V_{ds}^2 \rangle \varrho_s(E_F) \tag{44}$$

$$E_\sigma = E_d + U \langle n_{d\sigma'} \rangle \tag{45}$$

$\varrho_s(E_F)$ ist dabei die s-Zustandsdichte des Wirtsgitters. $\langle V_{ds}{}^2 \rangle$ ein die s-d-Mischung beschreibendes Matrixelement und E_d die ursprüngliche Lage der d-Niveaus des Übergangsmetallatoms.

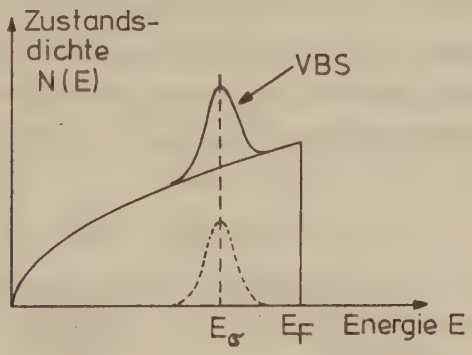


Abb. 26

Die Position E_σ des VBS gegenüber der Lage der ursprünglichen d-Niveaus ist um $U \langle n_{d\sigma'} \rangle$ verschoben, hängt also von den d-d-Wechselwirkungen ab. Die Breite des VBS ist ein Maß für die s-d-Wechselwirkung. Das Matrixelement V_{ds} stellt

sich dar als

$$V_{ds} = \langle \Phi_d | \hat{V} | \Phi_s \rangle$$

wobei Φ_d und Φ_s die s- und d-Anteile der Wellenfunktion sind und $\hat{V}$ der Operator der s-d-Mischung. Wegen der unterschiedlichen Symmetrie von Φ_d und Φ_s wird V_{ds} i.a. klein sein, d.h. der VBS überhaupt beobachtbar. In einfachen Wirtsgittern spielen s- oder p-virtuell gebundene Zustände wegen ihrer großen Breite keine wichtige Rolle.
Zwischen den im letzten Abschnitt behandelten Phasenverschiebungen und der Zustandsdichte besteht folgender Zusammenhang:

$$\varrho_l(E) = \frac{(2l+1)}{\pi} \frac{d\delta_l(E)}{dE} \qquad (46)$$

In der Nähe von E_σ durchläuft δ_2 sehr rasch die Werte von 0 bis (Abb. 27). Da dasselbe auch für jeden gebundenen Zustand gilt, müßte man die Phasenverschiebungen eigentlich folgendermaßen angeben: [81]

$$\delta_l' = \delta_l + N \cdot \pi \qquad (47)$$

N = Zahl der gebundenen d-Zustände

Man läßt die Vielfachen von π üblicherweise weg, da sich keine der interessierenden Größen wie Knight-Verschiebung oder elektrischer Restwiderstand durch $N \cdot \pi$ ändert.
Nach Abb. 26 und 27 ist eine Information über $\delta_2(E_F)$ also gleichbedeutend mit der Kenntnis der Lage des VBS bezüglich der Fermienergie, d.h. mit der Zahl der d-Löcher am Übergangsmetallatom. Genau hiervon hängen aber viele der interessierenden Eigenschaften der Legierung ab.

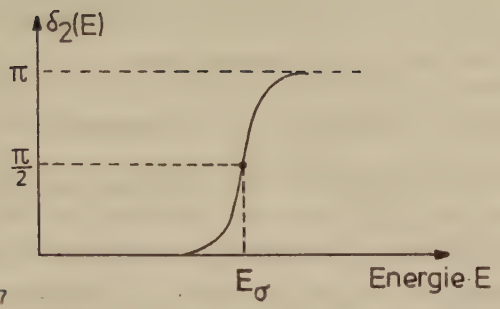


Abb. 27

Auch wenn das Legierungssystem AgPt unmagnetisch ist, soll doch kurz auf den Begriff des lokalen Moments eingegangen werden, da dieser im weiteren noch verwendet wird. Man kann im Rahmen des Friedel-Anderson-Modells zeigen, daß für

$$U \cdot g_d(E_F) > 1 \qquad (48)$$

d.h. bei starker d-d-Wechselwirkung eine Aufhebung der Spinentartung des VBS eintritt und so je nach Lage der Fermienergie ein magnetisches Moment auftreten kann (Abb. 28).

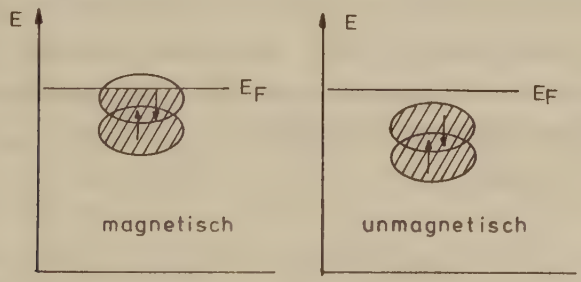


Abb. 28

Berücksichtigt man noch ein evtl. Bahnmoment der Elektronen (= sog. bahnentartetes Anderson-Modell [96]) mit einem zu U

analogen Term I, so erhält man folgende Bedingungen für das Auftreten von Spin- und Bahnmagnetismus:

(49) $(U + 4 \cdot I) \cdot g_d(E_F) > 1$ Spinmagnetismus

(50) $(U - I) \cdot g_d(E_F) > 1$ Bahnmagnetismus

Leider ist es ziemlich schwierig, quantitative Aussagen über die Parameter des VBS zu machen, da direkte spektroskopische Beobachtungen durch UPS- oder XPS-Spektroskopie nur selten vorliegen (Ausnahmen: AgPt, AgPd, AgMn, CuNi, AuMn).[98-101] Die Messungen sind meistens durch apparative Einflüsse oder starken Untergrund nur als Beweis für die Existenz des VBS und seine ungefähre Lage und Breite brauchbar. Die interessante Frage, wieviele Elektronen der VBS faßt, kann meistens nicht genau genug beantwortet werden. Es gibt inzwischen einige neuere Ansätze [102,103] mit z.T. sehr aufwendigen Rechnungen, die sich beispielsweise bemühen, aus Bandstruktur von Matrix und Störatom die VBS-Parameter von CuPd und AgPd zu berechnen. Bisher gelang dies allerdings nur, indem eine Anpassung an die Daten des VBS in AuPd vorgenommen wurde. Auf diese Weise ist für AgPt keine Aussage zu gewinnen, da der VBS bei AuPt nicht vermessen wurde.

6.7 Kernresonanz am Verunreinigungsatom

Die folgenden Betrachtungen befassen sich wiederum mit verdünnten Legierungssystemen vom Typ M-T, d.h. einfache Matrix mit eingebautem Übergangsmetallelement. Kernresonanzmessungen am Verunreinigungsatom selbst wurden in der Literatur nur sehr wenige veröffentlicht.[1] Dies liegt zum einen an Empfinglichkeitsproblemen, zum anderen aber auch an Schwierigkeiten, die durch enorme Linienbreiten in magnetischen Legierungen (z.B. CuMn) verursacht werden. Zur geringen Zahl der vermessenen (unmagnetischen) Systeme gehören CuNi, BeNi, CuCo und nunmehr auch AgPt.[104,105] Die Diskussion der NMR-Parameter des Verunreinigungsatoms sei zunächst auf den Fall der 3d-Elemente beschränkt. Komplikationen, die bei AgPt auftreten, werden in Absatz 7.2.6 berücksichtigt.

Wenn man die Größenordnung der s-Knight-Verschiebung K_s am 3d-Atom abschätzt, so erhält man Werte um + 0,1 %.[106] Zwar sind die Hyperfeinfelder H_s recht groß, doch ist die Paulisuszeptibilität χ_s^p (die ja mit der Zustandsdichte verknüpft ist) sehr klein. Beobachtet wurden aber positive Werte der Knight-Verschiebung von einigen Prozent ($\underline{Cu}Co$ = +5,2 %; $\underline{Cu}Ni$ = +1,8 % ; $\underline{Be}Ni$ = +1,2 %). Daher macht man die Annahme, daß Knight-Verschiebung und Spin-Gitter-Relaxation durch d-Elektronen-Effekte, d.h. durch d-Spin- und Bahnanteil zustande kommen:[106]

$$K = K_d + K_{orb} \qquad (51)$$

$$T_1^{-1} = T_{1d}^{-1} + T_{1orb}^{-1} \qquad (52)$$

Diese Gleichungen reichen aber noch nicht aus, um bei gegebenem K und T_1 auf K_d, K_{orb}, T_{1d} und T_{1orb} zu schließen. Dies gelingt erst dadurch, daß man für Spin- und Bahnanteil zwei getrennte Korringa-Relationen herleiten kann:

$$K_d^2 \, T_{1d} \, T = S \qquad (53)$$

$$K_{orb}^2 \, T_{1orb} \, T = 10 \, S \qquad (54)$$

S ist hierbei die Korringa-Konstante aus (11).

Diese beiden wichtigen Gleichungen (Einzelheiten siehe [106]) wurden von Dworin und Narath unter Zugrundelegung eines Anderson-Hamilton-Operators (siehe (40)) und der Verwendung von Vielteilchen-Verfahren hergeleitet.

Mit Hilfe der Beziehungen (53) und (54) ist es nun möglich, eine Aufteilung der Knight-Verschiebung und der Spin-Gitter-Relaxation in Spin- und Bahnanteile vorzunehmen. Die Kenntnis von d-Spin- bzw. Bahnhyperfeinfeldern - etwa aus einer Jaccarino-Darstellung - liefert daraufhin die Werte der d-Spin- bzw. Bahnsuszeptibilität χ_d und χ_{orb}. Diese können verglichen werden mit folgenden Ausdrücken, die ebenfalls von Dworin und Narath im Rahmen der oben erwähnten Rechnung abgeleitet wurden: [106]

$$\chi_d = \frac{2\mu_B^2 \varrho_d(E_F)}{1 - \frac{1}{5}(U+4I)\varrho_d(E_F)} = 2\mu_B^2 \varrho_d(E_F) \cdot \eta_{Spin}^{-1} \qquad (55)$$

$$\chi_{orb} = \frac{4\mu_B^2 \varrho_d(E_F)}{1 - \frac{1}{5}(U-I)\varrho_d(E_F)} = 4\mu_B^2 \varrho_d(E_F) \cdot \eta_{Bahn}^{-1} \qquad (56)$$

η_{Spin}^{-1} und η_{Bahn}^{-1} sind Verstärkungsfaktoren, die die Anderson-Parameter U und I, sowie die d-Zustandsdichte enthalten.

6.8 Der Bereich konzentrierter Legierungen

Die Frage, ob eine gegebene Legierung als verdünnt anzusehen ist, kann nicht allein aus der Kenntnis der Zusammensetzung entschieden werden. Ausschlaggebend dafür, ob Wechselwirkungen der Verunreinigungsatome untereinander auftreten, ist die Ausdehnung der Abschirmladung, die aber zunächst als unbekannt anzusehen ist.
Möglicherweise können einige der in dieser Arbeit untersuchten AgPt-Legierungen nicht mehr als verdünnt betrachtet werden.
Daher soll noch etwas darauf eingegangen werden, wie die Vorstellung des VBS mit denjenigen Modellen zusammenhängt, die man bei konzentrierten Legierungen verwendet.

Zu den am häufigsten untersuchten Legierungssystemen gehören AgPd und CuNi, [107] für das System AgPt liegt wegen der recht großen Mischungslücke leider erheblich weniger experimentelles Material vor.

Wegen der starken Ähnlichkeit der elektronischen Eigenschaften von Palladium und Platin [108] erscheint es statthaft, die am System AgPd gewonnenen Erkenntnisse auch weitgehend auf das erheblich weniger bekannte System AgPt zu übertragen.

Beim Zulegieren von Ag zu Pd wird der (austauschüberhöhte) Paramagnetismus von Pd langsam abgebaut, [109] ab einer Silberkonzentration von ca. 55 % liegt Diamagnetismus vor. Beim System CuNi wird der Ferromagnetismus des Nickels durch Zugabe von Kupfer verringert und ist ab ca. 60 at% ganz verschwunden. Auch die Konzentrationsabhängigkeit der Knight-Verschiebung oder der spezifischen Elektronenwärme γ zeigen markante Veränderungen bei ca. 60 at% Cu bzw. Ag-Zugabe.

Einer der ältesten Erklärungsversuche stammt von Mott und Jones aus dem Jahre 1936: Das sog. Starrbandmodell ("rigid band model", RBM).[107] Hier wird angenommen, daß Ag und Pd bzw. Cu und Ni ein gemeinsames s- und d-Band besitzen und Pd und Ni in etwa 0,6 d-Löcher aufweisen. Die Fermikante befindet sich in einem Bereich hoher Zustandsdichte (Abb. 29a).

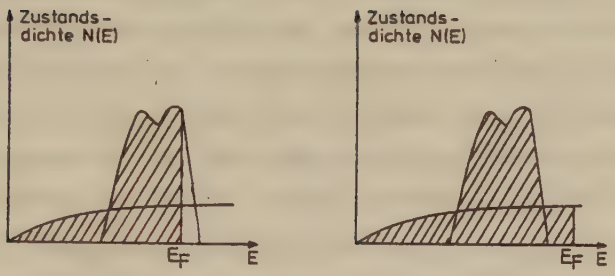


Abb. 29

Das vom Ag bzw. Cu eingebrachte Elektron füllt nun diese d-Löcher auf, ohne einen anderen Effekt zu haben, als die Fermienergie nach oben zu verschieben. Ab etwa 60 at% Cu- bzw. Ag-Anteil gibt es also keine d-Löcher mehr, die Fermienergie befindet sich im Bereich kleiner Zustandsdichte (im s-Band) und die Legierungen weisen keinen Para- oder Ferromagnetismus mehr auf (Abb. 29b). Zu beachten ist, daß dieses Modell einen starken ionischen Charakter beinhaltet: Ein einzelnes ins Palladium eingebautes Silberatom liegt praktisch als Ag^+-Ion vor.

Als de-Haas-van-Alphen-Effekt-Messungen gezeigt hatten, daß reines Palladium nicht 0,6, sondern nur 0,36 d-Löcher besitzt, [110] wurde von Dugdale und Guenault [111] zunächst noch versucht, das RBM durch eine Modifikation zu retten. Sie nahmen an, daß sich die in ihrer Form immer noch starren s- und d-Bänder beim Legieren so gegeneinander verschieben, daß erst bei 60 at% Ag-Anteil die 0,36 d-Löcher am Pd aufgefüllt sind.

Sowohl im RBM von Mott als auch in seiner Modifikation von Dugdale et al ist allerdings der starke Ionencharakter nur schwer vorstellbar, da anzunehmen ist, daß die metallische Leitfähigkeit der Legierung eine Umgruppierung der Leitungselektronen in einer Weise zuläßt, daß langreichweitige elektrische Felder abgeschirmt werden. Deutliche Schwächen des RBM zeigten sich im Legierungsverhalten von Palladium mit höherwertigen Legierungspartnern wie Bor oder Vanadium. Insbesondere lokale Meßmethoden wie Mössbauer-Isomerie-Verschiebungen an Fe^{57}-Kernen als Sonden in PdAg- oder PdV-Legierungen liefern ein Versagen des RBM. [112]
Die Photoemissions-Spektroskopie liefert wohl das stärkste Argument gegen Starrbandmodelle, nämlich den Beweis für getrennte d-Bänder von Pd und Ag bzw. Ni und Cu, deren Form sich beim Legieren ändert.
Damit ist wohl auch das Modell von Kobayashi et al [113] als widerlegt anzusehen: In deren Vorstellung - einem lokal modifizierten Starrbandmodell - wird zunächst wieder eine gemeinsame Bandstruktur der Legierungspartner angenommen. Das ins Palladium eingebrachte Silberatom liefert zuerst sein s-Elektron ab und liegt als Ag^{+}-Ion mit 0,6 d-Löchern vor. 0,6 "Teile" des Überschußelektrons werden nun zum Auffüllen der d-Löcher am Silber verwendet. Die restlichen 0,4 "Anteile" des Elektrons gehen in die d-Löcher an den umliegenden 12 Palladiumatomen.

Die Abschirmung wird besonders stark in einem Legierungsmodell von Lang und Ehrenreich berücksichtigt, dem sog. "Mi-

nimum Polarity Model" (MPM).[114] Hier wird angenommen, daß jeder Legierungspartner in seiner unmittelbaren Umgebung die gleiche elektronische (neutrale!) Struktur beibehält wie im reinen Metall. Dies bedeutet, daß sich die Zustandsdichte $N^d(E_F)$ an der Fermikante linear mit der Zusammensetzung ändert. Aber es traten Widersprüche mit dem Experiment auf: Messungen von $N^d(E_F)$ mit Hilfe der XPS- oder APS-Spektroskopie lieferten Werte der Zustandsdichte, die deutlich geringer waren als vom "Minimum Polarity Model" vorausgesagt (siehe Abb. 30).

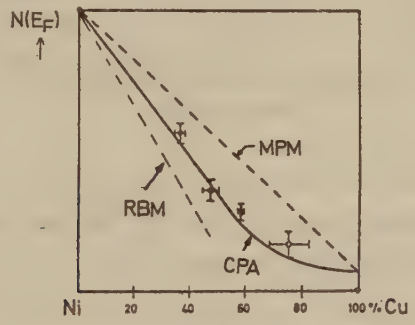


Abb. 30

Im Jahre 1972 wurde von Lasseter und Soven [115] die sog. "Coherent Potential Approximation" (CPA) vorgestellt und später von Stocks und Faulkner [116] zur Berechnung der Zustandsdichte $N^d(E_F)$ an AgPd und von Kirkpatrick et al [117] an CuNi verwendet.

Die CPA-Methode ersetzt die Legierung durch ein effektives Medium, das die Eigenschaft hat, bei Austausch eines einzigen Streuzentrums die gleiche Gesamtstreuung zu liefern. Bei CuNi stehen Meßpunkte von Ertl und Wandelt [118] (Abb. 30,

APS-Spektroskopie) in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer CPA-Rechnung.
An AgPd konnten Stocks et al zusätzlich zur Interpretation von Photoemissionsspektren die spezifische Elektronenwärme γ in überzeugender Weise wiedergegeben (Abb. 31).

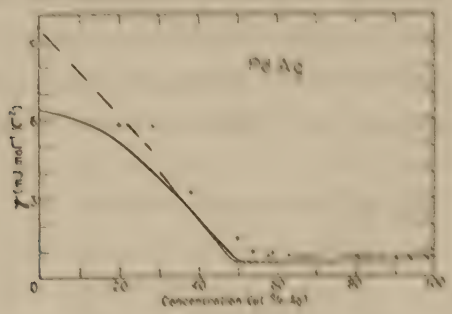


Abb. 31

Die Diskrepanz auf der Pd-reichen Seite kommt durch Vielteilchen-Effekte zustande, nämlich der bekannten Verbreiterung von $N(E_F)$ durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Leider gestattet die CPA-Methode bisher noch nicht, die Kopplungsverschiebung zu berechnen, da hier die s-Elektronen bzw. deren Core-Polarisation durch d-Elektronen die entscheidende Rolle spielen. Es ist aber zu erwarten, daß bei Verfeinerung der Rechenmethoden auch hier Aussagen möglich sind. Eine Extrapolation der CPA-Ansätze auf verdünnte Legierungen ist nicht sinnvoll, da die CPA-Methode mit gemittelten Größen rechnet.

Die für den Bereich verdünnter Legierungen hergeleitete Vorstellung eines virtuell gebundenen Zustandes geht mit

steigender Konzentration an Verunreinigungsatomen zwanglos in das CPA-Modell über: Der V8S entwickelt sich einfach in das bei Photoemissionsmessungen beobachtete und vom CPA-Verfahren berechnete Verunreinigungs-Subband und schließlich in das d-Band des Übergangsmetalls.

Die rasche Entwicklung der Theorie auf diesem Gebiet läßt die Hoffnung zu, daß in einigen Jahren auch Berechnungen der Knight-Verschiebung für konzentrierte Legierungen möglich sein werden.

7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

7.1 Messungen an platinreichen Legierungen

7.1.1 Suszeptibilitätsuntersuchungen

7.1.1.1 Das Suszeptibilitätsmaximum

Der Verlauf der gemessenen magnetischen Suszeptibilität als Funktion der Temperatur bei reinem Platinmetall ist in Abb. 32 zusammen mit den Ergebnissen anderer Autoren dargestellt. [120-125]

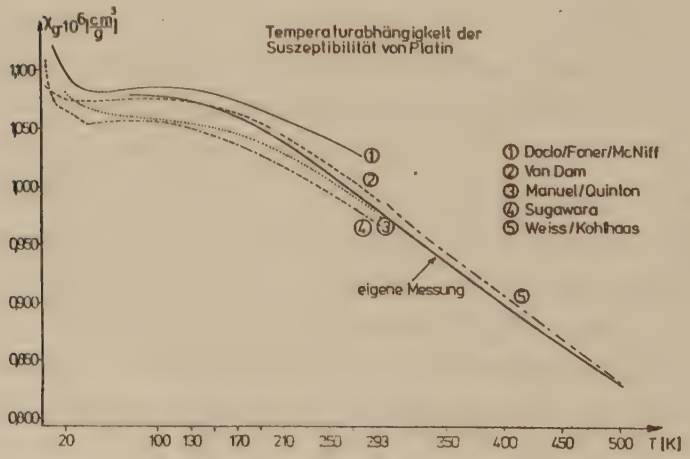


Abb. 32

Jeder Meßpunkt resultiert aus einer feldabhängigen Messung und der anschließenden sog. Honda-Owen-Extrapolation [126] $\frac{1}{H} \longrightarrow 0$, um den Einfluß von ferromagnetischen Verunreinigungen zu beseitigen. Der Temperaturgang der Literaturdaten stimmt mit den eigenen Messungen ausgezeichnet überein, der absolute Betrag von χ hängt etwas von den verwendeten Standardsubstanzen ab. Da in dieser Arbeit keine χ-Messungen unterhalb 77 K möglich waren, konnte das schwache Suszeptibilitätsmaximum bei Platin nicht erfaßt werden. Dieses tritt in ausgeprägterer Form in Palladium [127], β-Mangan, Yttrium, He^3 u.a. [128] auf. Sein Ursprung gilt nach wie vor als umstritten. Frühere Vermutungen, daß es sich um einen antiferromagnetischen Effekt handeln könne, gelten jedoch als widerlegt. Es handelt sich möglicherweise um die Auswirkung von kritisch gedämpften Spinwellen, sog. "Paramagnonen". [129] Diese führen in austauschverstärkten Metallen zu einer Überhöhung der effektiven Masse der Elektronen (Löcher) und damit zu einer Massenverstärkung der Spinsuszeptibilität. Ab einer Temperatur T_{max} werden dann diese Spinwellen durch thermische Einflüsse zerstört und es kommt zum Abbau der Suszeptibilität. Beim Zulegieren von Silber (aber auch bei V^{51}, B^{11} oder Wasserstoff) [130] zu Palladium wird das Maximum rasch abgebaut. Ein ähnliches Verhalten scheint das System AgPt zu zeigen (siehe Abb. 33), wobei aber leider nicht beobachtet werden konnte, in welcher Weise der Maximumsabbau stattfindet. Der geplante Ausbau der magnetischen Waage bis zu Heliumtempe-

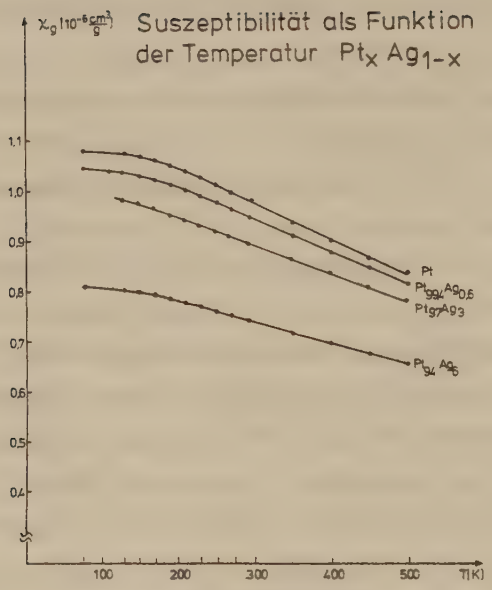


Abb. 33

raturen wird Auskunft gegeben, wie weit die Ähnlichkeit zum System AgPd reicht. Hier liegt eine interessante Möglichkeit, die Vorstellung von Paramagnonen als Ursache für das χ-Maximum an dem zu AgPd elektronisch sehr verwandten System AgPt zu testen und den Einfluß des verringerten Verstärkungsfaktors zu untersuchen (Stonerfaktor $S \approx 10$ für Pd; $S \approx 3{,}6$ für Pt) [131]

7.1.1.2 Abbau der Suszeptibilität

Abb. 33 und 34 zeigen den raschen Abbau der Suszeptibilität von Platin bei Zugabe von Silber.

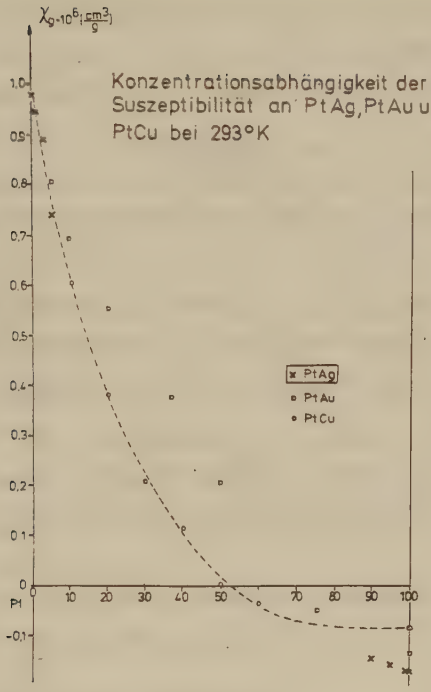


Abb. 34

In Abb. 34 sind zum Vergleich noch die entsprechenden Kurven für PtAu und PtCu eingezeichnet. [121,132]
Man sieht, daß sich bezüglich des Abbaus der Suszeptibilität die drei Edelmetalle Cu, Ag und Au sehr ähnlich verhalten. Ob der geringfügig andere Kurvenverlauf für Gold ein echter Effekt ist oder nur aufgrund anderer Standardsubstanzen oder Reinheiten der Probe zustande kommt, kann hier nicht entschieden werden.

Da der Abbau der austauschüberhöhten Suszeptibilität von Pd oder Pt beim Legieren ein schwieriges und noch weitge-

hend ungelöstes Problem ist, sollen hierzu nur einige Bemerkungen gemacht werden.

Man kann die Suszeptibilität χ schreiben als: [122]

$$\chi \approx \chi_d = \frac{2\mu_B^2 N^d(E_F)}{1 - I \cdot N^d(E_F)} \qquad (57)$$

wobei I eine intraatomare Austauschwechselwirkung und $N^d(E_F)$ die d-Zustandsdichte an der Fermienergie ist, so kann man den Abbau von χ einer Änderung der Zustandsdichte $N^d(E_F)$ oder einem veränderten I-Wert zuschreiben. Laut Inoue et al [122] erscheint letzteres aber aus folgendem Grund als unwahrscheinlich:

Da I als intraatomare Größe aufgefaßt wird, sorgt die Abschirmung der Verunreinigung dafür, daß sich I nur wenig ändern kann.

Dem steht allerdings entgegen, daß gerade bei Pd und Pt als Matrix die Abschirmung sich über einige Gitterabstände weit ausdehnt. [133]

Selbst wenn man wirklich nur die Verringerung der d-Zustandsdichte $N^d(E_F)$ für den Abbau von χ beim Legieren verantwortlich macht, darf man sich das Problem nicht durch Anwendung des Starrbandmodells allzu einfach gestalten, denn CPA-Rechnungen von Stocks et al am System AgPd zeigen folgendes: [116]

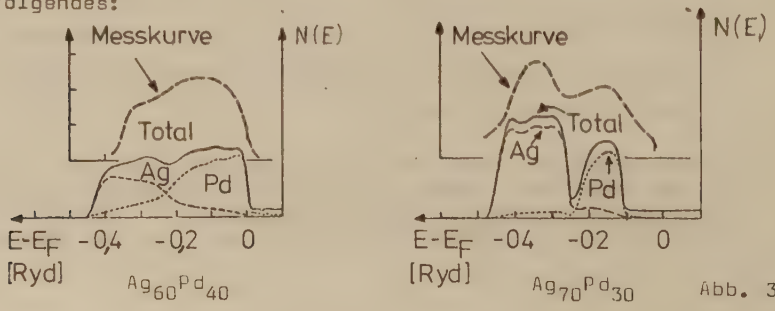


Abb. 35

Man sieht, daß bei Zulegieren von Ag zu Pd sich sowohl die Bandform des Pd ändert, als auch neue Ag-Zustände auftauchen. Gleichzeitig verschiebt sich dabei die Fermienergie so, daß $N^d(E_F)$ fast linear abnimmt und so eine gute (qualitative) Übereinstimmung mit Messungen der Suszeptibilität und der spezifischen Elektronenwärme γ liefert (siehe Abb. 31).
Auch Asano und Hamasaki [134] haben die Frage untersucht, ob für die χ-Änderung wirklich nur $N^d(E_F)$ verantwortlich ist. Sie haben mit Hilfe von Xα- und KKR-Verfahren das Verhalten von 3d- und 4d-Elementen in Palladium berechnet und deren magnetisches Verhalten (Suszeptibilität und Knight-Verschiebung) als Funktion der Konzentration der Legierung gut beschreiben können.

7.1.2 Platin-Knight-Verschiebung

Im folgenden wird bei einer Legierung Ag_xPt_{1-x} immer derjenige Partner unterstrichen, an dem die NMR-Messung durchgeführt wurde (Beispiel: $\underline{Pt}_{94}Ag_6$ bedeutet Pt^{195}-Resonanz). Die Pt^{195}-Resonanz wurde gemessen an:

Pt

$\underline{Pt}_{99,3}Ag_{0,7}$

$\underline{Pt}_{97}Ag_3$

$\underline{Pt}_{94}Ag_6$

Die Halbwertsbreite δ wurde sowohl durch rechnerisches Abtasten des Linien-Echo-Profils, als auch durch das Sweep-Verfahren gemessen (siehe 2.5.). Die sich ergebenden δ-Werte waren sehr ähnlich. Das Signal-Rausch-Verhältnis betrug bei 4,2 K ca. 10 : 1 bis 30 : 1 , so daß eine temperaturabhängige Messung bis etwa 40 K möglich war. Abb. 36 zeigt ein Fl^{166}-Beispiel an $Fl_{0,1}Pb_{0,9}$, Abb. 37 das Beispiel-Linienprofil von $Fl_{0,8}Pb_{0,2}$. Auffällig ist an Abb. 36 die geringe Breite des Echos von nur 11 µsec, verursacht durch die inhomogene Linienverbreiterung aufgrund der Streuung der lokalen Felder in der Legierung. Dem entspricht in Abb. 37 die enorme Breite des Echo-Profils. In diesem Fall dürfte das Meßverfahren ein zuverlässiges Maß für die wahre Linienbreite liefern (siehe 2.5.4).

Auf die Symmetrie der Linie wird später eingegangen. Man sieht übrigens an Abb. 36 noch, daß auch eine drastische Verringerung der Spektrometer-Totzeit bei gegebener Sendeleistung der Impulselektronik ein Spin-Echo-Verfahren erfolgreich hätte, aber ein freier Induktionszerfall in keinem Fall ausreichend gut beobachtbar wäre.

Die Breite und die Asymmetrie der Linien bedingen relativ große Fehlerquellen. Die Meßwerte stimmen sehr gut mit den entsprechenden Werten für $Fl_{0,1}Pb_{0,9}$ und $Fl_{0,8}Pb_{0,2}$ überein [33,35]. Die Interpretation dieser Daten ist hier noch mehr Schwierigkeiten verbunden als bei den Suszeptibilitätsmessungen, da bisher keine Berechnungen der Isotopenverschiebungen und der Hyperfeinfaktoren für derartige Systeme existieren. Alle einfacheren Isolatorbetrachtungsansätze wie etwa das Sternbergmodell erscheinen aber als nicht ausreichend.

Leider war es nicht möglich, einphasige AgPt-Legierungen mit mehr als 10 at% Ag herzustellen. Dies wäre vor allem deswegen interessant, weil Dharmatti et al [136] an der Verbindung Pt_3Ag eine positive Pt-Knight-Verschiebung gefunden und die Vermutung geäußert haben, daß im Gegensatz zu PtCu und PtAu beim System PtAg ein Vorzeichenwechsel der Knight-Verschiebung schon bei ca. 25 at% Ag (und nicht erst bei 50 at%) auftritt. Dieser Befund kann aber durchaus auf Besonderheiten durch die geordnete Struktur von Pt_3Ag zurückzuführen sein.

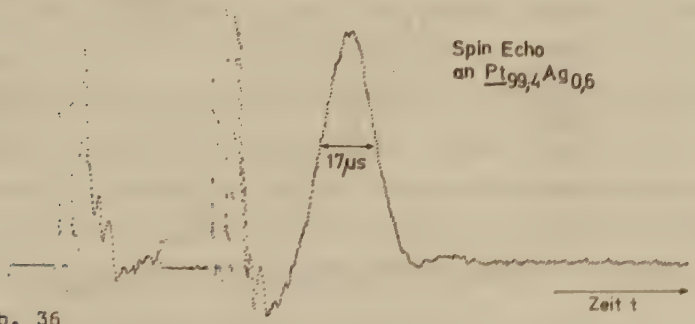


Abb. 36

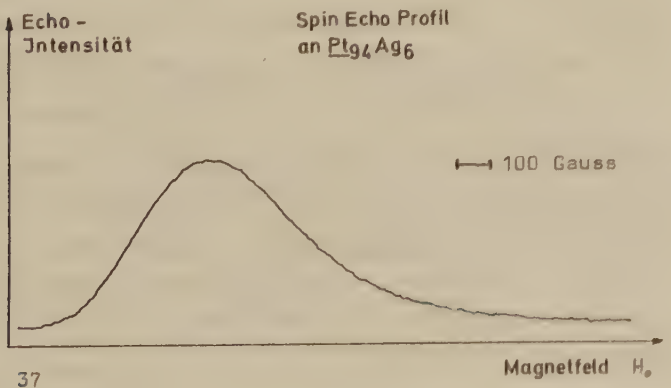


Abb. 37

Der Verlauf der aus den Spin-Echo-Profilen gemessenen Knight-Verschiebung K ist in Abb. 38 aufgetragen. Dabei wurde ein gyromagnetisches Verhältnis $\gamma = 9{,}094 \frac{MHz}{Tesla}$ zugrundegelegt, das auf den Standard H_2PtJ_6 bezogen ist. [19]

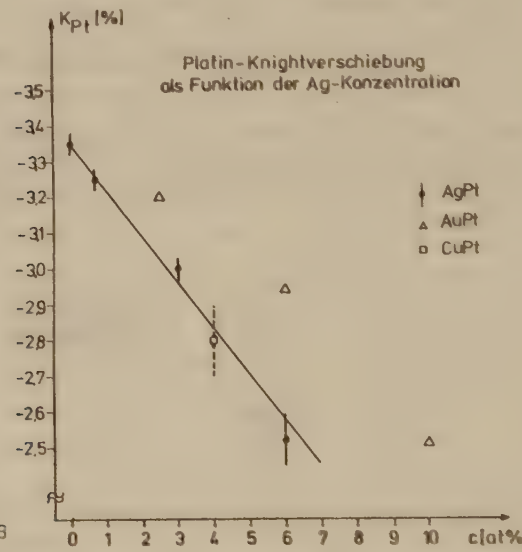


Abb. 38

Die Asymmetrie der Platinlinie wurde bereits von Inoue und Sugawara [122] an verdünnten Legierungen von Platin mit Rh, Re, Ru, Mo oder V beobachtet. Sie ist ein direktes Anzeichen für Platin-Satelliten, d.h. für eine Änderung der Knight-Verschiebung derjenigen Platinatome, die in der Nähe einer Verunreinigung sitzen gegenüber denjenigen Pt-Atomen, die sich weit weg vom Störzentrum befinden. Nur in sehr verdünnten Legierungen hat man die Chance, diese Satelliten einzeln aufzulösen. Problematisch ist dann natürlich deren geringe Intensität. In jüngster Zeit gelang es

Inoue et al an verschiedenen Legierungen von Pt mit 3d- und 4d-Metallen Satelliten zu finden [122] (jeweils etwa zwei). Deren Lage entspricht genau der Asymmetrie der Hauptlinie und läßt bei genauerer Analyse eine Aussage über die Reichweite der Störung durch das Fremdatom zu.
Daher wurde versucht, auch an $\underline{Pt}_{99,3}Ag_{0,7}$ derartige Pt-Satelliten zu finden.
Dazu wurde ein Spin-Echo-Profil bei 4,2 K, häufiger Aufsummation (1000 - 3000 x pro Punkt) und hoher Auflösung gemessen. Innnerhalb des Rauschens waren keine Strukturen zu erkennen, was eine Intensität der Satelliten relativ zur Hauptlinie von weniger als 1 : 300 bedeutet.
1964 berichteten Froidevaux et al [133], an $\underline{Pt}Au$ bei $\frac{\Delta K}{K} \approx -0,1$ % einen Satelliten gefunden zu haben. Dieses Ergebnis konnte jedoch von Weisman und Knight auf Molybdän-Verunreinigungen zurückgeführt werden.[137] Auch an $\underline{Pt}Cu$ sind bis jetzt (im Gegensatz zu einer Reihe anderer Platin-Legierungen) noch keine Satelliten gemessen worden.

7.1.3 T_1, T_2, Ruderman-Kittel-Wechselwirkung

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 wurde zum Teil mit einer einfachen 90^o-180^o-Folge, z.T. aber auch mit der Sättigungsfolge $(N \cdot 90^o) - (90^o - 180^o)$ gemessen. Ein typisches Ergebnis ist in Abb. 39 dargestellt.

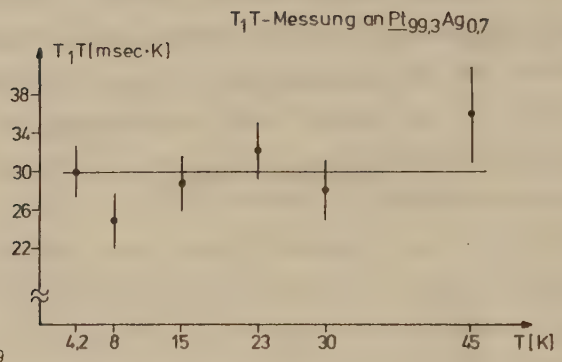


Abb. 39

Innerhalb der Fehlergrenzen bleibt $T_1 \cdot T = 30 \pm 6$ msek•K für alle Legierungen bis 6 at% konstant. Dieser Wert stimmt mit den Messungen von Walstedt et al [138] an reinem Platin ($T_1 \cdot T = 30 \pm 1$ msek•K), aber auch mit entsprechenden Daten an PtAu und PtCu überein. [135,133]

Die recht großen Fehlerbalken rühren zum Teil her von einem unerwünschten Aufheizeffekt der Probe durch die Impulse. Befände sich die Probe direkt im flüssigen Helium (d.h. in einem Badkryostaten), wäre diese Erscheinung vermutlich stark abgeschwächt, kann aber auch dort noch die T_1-Messung erschweren oder unmöglich machen. In jedem Fall gilt, daß sich $T_1 \cdot T$ keineswegs so drastisch ändert wie die magnetische Suszeptibilität oder die Knight-Verschiebung. Dies ist zu verstehen, wenn man sich die Analyse von K und T_1 nach Yafet und Jaccarino [20] ansieht. Die Relaxationsrate $R = \frac{1}{T_1 T}$ setzt sich (wie die Knight-Verschiebung) im wesentlichen aus einem s-, d- und Bahnanteil zusammen (siehe (11)).

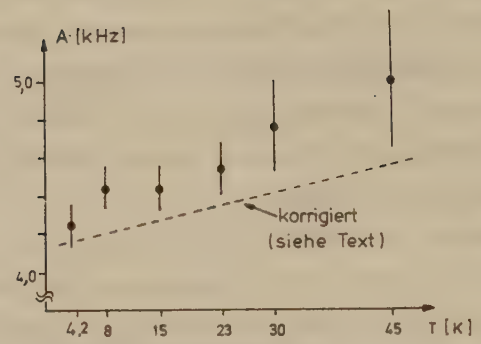
Damit findet man, daß R_s, R_d und R_{orb} etwa die gleiche Größenordnung besitzen. Dies bedeutet, daß sich eine Verringerung der d-Zustandsdichte $N^d(E_F)$ aufgrund des Zulegierens von Ag zu Pt nur mäßig auf $T_1 \cdot T$ auswirkt, zumal auch noch die s-Zustandsdichte (nach einer Starrband-Vorstellung) gleichzeitig etwas anwächst.

Bei der Messung der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 konnten Ruderman-Kittel-Oszillationen beobachtet werden (siehe 4.3 und Abb. 13). Von Alloul [48] wurde ein gleichartiges Verhalten an PtAu-Legierungen beobachtet und als indirekte Spin-Spin-Kopplung der Platinkerne interpretiert.

Auffallend ist noch, daß die Amplitude der Oszillationen in PtAg erheblich geringer ist als in PtAu. Die Entkopplung der Pt-Kerne durch Gold ist offensichtlich wirksamer als bei Silber.

Die Oszillationsfrequenz, d.h. die Ruderman-Kittel-Kopplungskonstante A, steht bei PtAg in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Messungen von Alloul an PtAu.

Eine Temperaturabhängigkeit von A ist im Prinzip zu erwarten, da es sich um einen ähnlichen Wechselwirkungsmechanismus wie bei der Knight-Verschiebung handelt. Alloul fand in dem allerdings sehr kleinen Bereich von 1,2 bis 4,2 K keine Änderung von A. Daher lag es nahe, diese Messungen über ein größeres Temperaturintervall auszudehnen. Das Ergebnis zeigt Abb. 40 :



Temperaturabhängigkeit der
Ruderman-Kittel-Koppelkonstante A

Abb. 40

Die in Abb. 40 aufgetragene Größe A wird aus den Maxima bzw. Minima der Ruderman-Kittel-Oszillationen ermittelt. Da aber gleichzeitig eine starke Temperaturabhängigkeit von T_2 vorliegt (siehe Abb. 41), kann dies u.U. zu einer Verzerrung der Oszillationen und damit zu einer verfälschten Temperaturabhängigkeit von A führen. Nimmt man als Beschreibung der Echo-Einhüllenden in erster Näherung folgende Form an:

$$f(t) = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)\left(1 + \cos(2\pi A t)\right) \qquad (58)$$

so findet man zwischen A, t_{max} und T_2 folgenden Zusammenhang (t_{max} ist dabei die Position des 1. Maximums):

$$\sin(2\pi A t_{max}) + \frac{4\pi A T_2}{(2\pi A T_2)^2 + 1} = 0 \qquad (59)$$

Zur Bestimmung von A muß diese Gleichung graphisch gelöst

werden und liefert in Abb. 40 korrigierte, (nicht eingezeichnete) Meßpunkte, durch die dann die gestrichelte Gerade gelegt wurde.
Es scheint so, als ob A schwach temperaturabhängig wäre. Erschwert wird hier eine genauere Aussage aber sowohl durch das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis bei höheren Temperaturen und größeren τ-Werten in der Echofolge, als auch durch eine Verkürzung von T_2 (siehe Abb. 41), die eine Beobachtung von mehr als etwa 2 Oszillationen unmöglich macht.

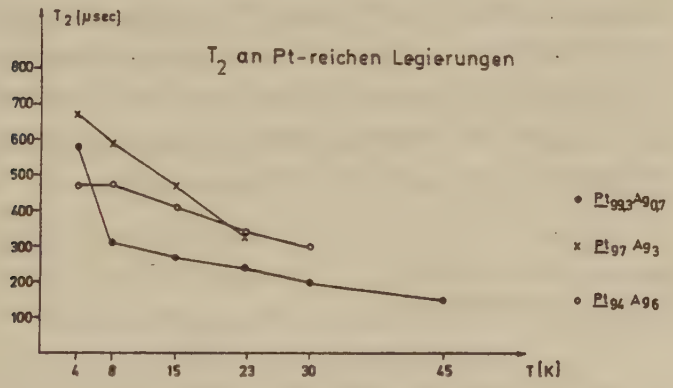


Abb. 41

T_2 wurde aus der Steigung der Tangente an die Ruderman-Kittel-Oszillationen ermittelt. Als Unsicherheitsfaktoren gehen hier nicht nur die Anzahl der beobachtbaren Maxima (entsprechend dem Signal-Rausch-Verhältnis), sondern auch die Totzeit des Spektrometers ein (siehe Abb. 13).
Eine Messung von T_2 auf der platinreichen Seite ist allerdings das einzige Experiment dieser Arbeit, das durch Totzeit-Einflüsse beeinträchtigt wird.

Trotz allem ist aus Abb. 41 ersichtlich, daß T_2 mit steigender Temperatur abnimmt. Mit der Zusammensetzung der Legierung wurde keine einfache Korrelation gefunden. Inwieweit dies an Meßungenauigkeiten, Totzeitproblemen oder auch Probeninhomogenitäten liegt, kann ohne weitere Versuche an AgPt-Legierungen mit anderen Zusammensetzungen nicht geklärt werden.
Die Temperaturabhängigkeit von T_2 wurde von Butterworth [139] bereits an reinem Platin gefunden, aber nicht weiter diskutiert. Es liegt die Vermutung nahe, daß es sich um einen Lebensdauereffekt gemäß der Beziehung (5) handeln könnte. Zumindestens teilweise wird dies zutreffen, doch läßt sich mit Hilfe der vorliegenden Daten nicht entscheiden, ob nicht noch andere Mechanismen eine Rolle spielen.

7.1.4 Ag-Resonanzen

Auf der platinreichen Seite des Legierungssystems wurden keine Ag-Resonanzen gefunden, da elektronische Störungen durch den PDP11-Rechner nicht ausreichend behoben werden konnten. Von Narath [140] gibt es einen Meßpunkt bei ungefähr 1 at% Silber in Platin mit einer negativen Knight-Verschiebung von -0,41 (8) % und einem Wert von $T_1 \cdot T = 20$ (4) sek.K. Auch hier sieht man wieder die große Ähnlichkeit zum System AgPd.

7.2 Silber-reiche Seite des Legierungssystems

Bei silber-reichen AgPt-Legierungen wurden folgende Konzentrationen untersucht:

Ag

$Ag_{99,5}Pt_{0,5}$

$Ag_{99}Pt_{1}$

$Ag_{95}Pt_{5}$

$Ag_{90}Pt_{10}$

Bei allen angegebenen Zusammensetzungen wurde röntgenographische Einphasigkeit festgestellt. Dies ist insofern bemerkenswert, als die Mischungslücke in einem Gleichgewichtsphasendiagramm bereits bei ca. 3 at% Platin beginnt. Das Herstellungsverfahren der Fa. Degussa hat also zu metastabilen Phasen geführt, was sich weder bei Suszeptibilitäts- noch bei NMR-Messungen in irgendwelchen Unregelmäßigkeiten in den Meßdaten äußerte (etwa durch eine zweite Ag- oder Pt-Linie aufgrund einer weiteren Phase).

7.2.1 Suszeptibilität

Die bei reinem Silber auftretende schwache Temperaturabhängigkeit von χ [141-143] verschwindet bei Zulegieren von Platin vollständig. Ein ähnlicher Effekt wurde von Klein und Heeger [104] an BeNi bzw. von Ryan und Pugh an AgPd ge-

funden. Auch hier steht eine Erklärung noch aus. Jeder Meßpunkt wurde wieder (wie bei den Pt-reichen Legierungen) mit Hilfe der Honda-Owen-Extrapolation um den Ferromagnetismus korrigiert. Silberreiche Legierungen lösen Eisen, Nickel und Kobalt nur im ppm-Bereich [31], so daß Suszeptibilitätsmessungen gute Aussagen über den Gehalt an ferromagnetischen Verunreinigungen liefern. Die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Platinkonzentration ist in Abb. 42 aufgetragen.

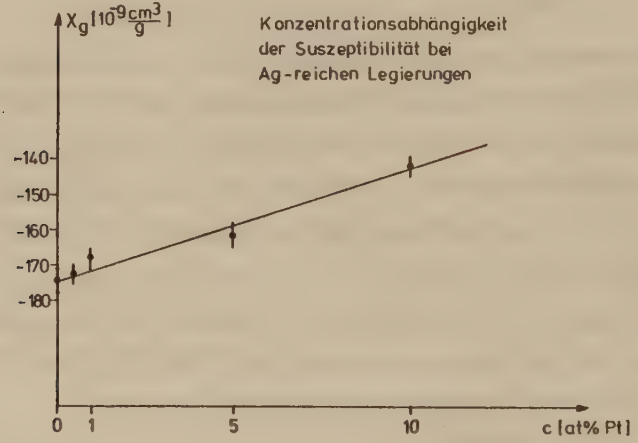


Abb. 42

Ein ähnliches Ergebnis fanden Pugh et al an AgPd-Legierungen, [144] wobei sie die Vermutung geäußert haben, daß es sich um einen Verunreinigungseffekt handeln könnte. So lange aber nicht ausführliche Meßreihen mit Proben von sehr verschiedener Reinheit vorliegen, scheint es durchaus erlaubt, den beobachteten Konzentrationsverlauf von X_g ebenso gut als echten Effekt anzusprechen. Aus Abb. 42 werden

im folgenden ohnehin keine weitreichenden Schlüsse gezogen; die Meßkurve soll vielmehr als Indiz für die Einphasigkeit der Proben angesehen werden.

7.2.2 Kernresonanzmessungen am Silberkern

7.2.2.1 T_1- und T_2-Messungen

An allen silberreichen Legierungen wurde am Ag^{109}-Kern die Temperaturabhängigkeit der Knight-Verschiebung K, der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1, der Echobreite $2 \cdot T_2^*$ und der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 gemessen. Meistens gelang es, diese Größen bis etwa 45 oder 60 K zu bestimmen. Bei reinem Silber und bei $\underline{Ag}_{99,5}Pt_{0,5}$ konnte noch ein freier Induktionszerfall (FID) beobachtet werden, bei höheren Platin-Konzentrationen war nur noch ein schmales Echo zu finden. Die Messung von K über FID bzw. Spin-Echo-Profil lieferte praktisch identische Ergebnisse.
T_2 ist im wesentlichen temperaturunabhängig, nur bei $\underline{Ag}_{90}Pt_{10}$ findet man deutliche Änderungen:

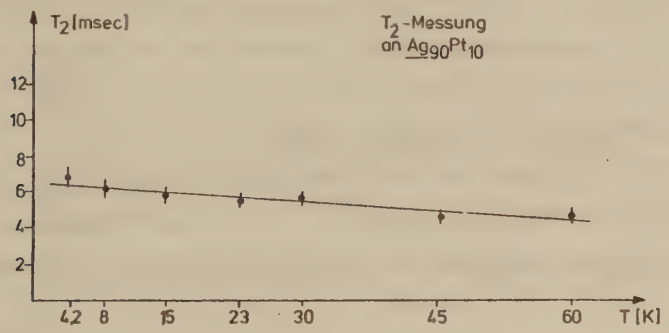


Abb. 43

Auch wenn man $\frac{1}{T_2}$ nicht unbedingt mit der Linienbreite in einem CW-Experiment gleichsetzen darf, [145,146] so zeigt sich hier doch dasselbe Ergebnis, das Snodgrass an $\underline{Ag}_{99}Pt_1$ bereits andeutungsweise gefunden hat. Seine Vermutung war, daß es sich um den Einfluß von d-Löchern am Platin handelt. [147]

Eine Aufklärung dieses Problems können die NMR-Daten der vorliegenden Arbeit am Platinkern liefern. Die nach T = 0 K extrapolierten T_2-Zeiten erwiesen sich bei allen Zusammensetzungen als konzentrationsunabhängig (siehe Anhang B). Die Echo-Einhüllende war - wie für reines Silber - eine reine Exponentialfunktion, was nach einer Fourier-Transformation einer Lorentzlinie entsprechen würde.
Der Zahlenwert für $T_2 = 6{,}1 \pm 0{,}3$ msek kommt durch Anwendung einer 90^o-180^o-Folge zustande, die die größte Echoamplitude lieferte. Narath hingegen gibt ein T_2 von 9,1 (2) msek an, [145] wobei er mit einer 90^o-90^o-Folge operiert hat. Dieser Zahlenwert ließ sich zwar reproduzieren, doch auf Kosten der Echo-Intensität. Damit stellt sich die Frage, welche Pulsfolge zur Messung der Spin-Spin-Relaxationszeit die "richtige" ist. Da es sich bei Legierungen bei T_2 einerseits um eine nicht allzu aussagekräftige Größe handelt, andererseits aber T_2 ohnehin nur operational definiert ist, soll auf diese Diskrepanz von 6 msek bzw. 9 msek nicht weiter eingegangen werden.
Bei der Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 zeigt das Produkt $T_1 \cdot T$ einen praktisch konzentrations- und temperaturunabhängigen Verlauf. Mögliche kleine Änderungen

gehen in den recht großen Fehlergrenzen unter. Ein Teil dieser Messungen wurde mit Hilfe einer 180°-90°-Folge, ein Teil mit der Sättigungsfolge (siehe 4.3) durchgeführt. Die Ergebnisse waren fast identisch und stimmten gut mit dem Literaturwert für Silber überein.

7.2.2 Temperaturabhängigkeit der Knight-Verschiebung

Auch der Wert der Ag-Knight-Verschiebung K_{Ag} als Funktion der Temperatur ändert sich für Pt-Konzentrationen $c \leq 1$ at% nicht (Abb. 44a, b). Bei $\underline{Ag}_{95}Pt_5$ und $Ag_{90}Pt_{10}$ findet man jedoch eine deutliche T-Abhängigkeit (Abb. 44c, d)

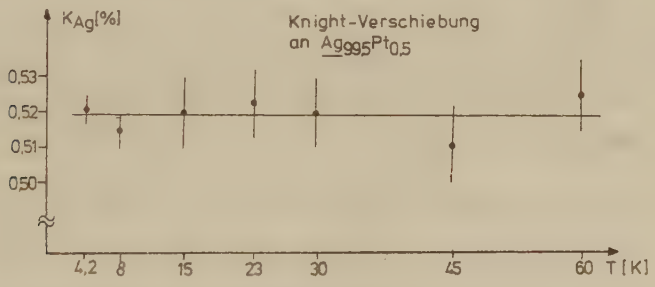


Abb. 44a

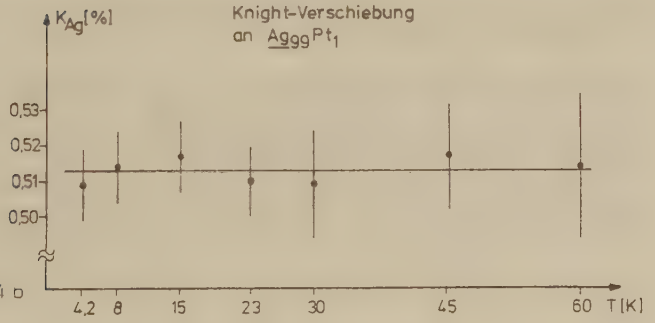


Abb. 44 b

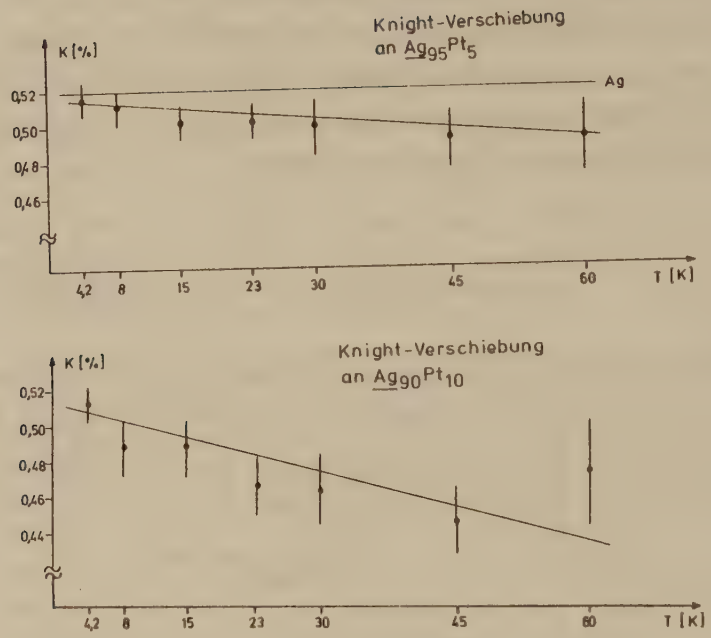


Abb. 44 c, d

Da die Platin-Knight-Verschiebung in diesen Legierungen - wie in Absatz 7.2.4 näher erläutert werden wird - ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit aufweist, liegt es nahe, dies demselben Mechanismus zuzuschreiben. Es stimmt gut mit der Beobachtung überein, daß für die Ag-Knight-Verschiebung der Temperaturkoeffizient $\frac{\partial K}{\partial T}$ von der Pt-Konzentration abhängt. Dies liegt einfach daran, daß es in der Legierung $Ag_{90}Pt_{10}$ mehr Ag-Atome gibt, die sich in der Nähe

eines Pt-Atoms befinden und damit von der vom Pt-Atom erzeugten temperaturabhängigen Störung erfaßt werden. Der Temperaturkoeffizient $\frac{\partial K}{\partial T}$ der Pt-Knight-Verschiebung hingegen bleibt solange konzentrationsunabhängig, wie von verdünnten Legierungen gesprochen werden kann. Das Experiment zeigt, daß dies bei 10 at% Platin offensichtlich noch der Fall ist.

Die Temperaturabhängigkeit von K ist bei $\underline{Ag}_{95}Pt_5$ schwächer als bei $\underline{Ag}_{90}Pt_{10}$. Daraus kann auf die Größenordnung der Reichweite λ dieser vom Platin verursachten Störung geschlossen werden. Bei $\lambda \approx 2$ Gitterabständen (oder größer) wären auch bei $\underline{Ag}_{99}Pt_1$ bereits fast alle Ag-Atome innerhalb der Störzone und man müßte eine Temperaturabhängigkeit finden. Außerdem dürfte diese sich dann für $\underline{Ag}_{95}Pt_5$ und $\underline{Ag}_{90}Pt_{10}$ kaum mehr unterscheiden, da jeweils alle Silberkerne näher als λ zu einem Pt-Atom liegen. Ein konsistentes Bild ergibt sich dagegen für $\lambda \approx 1$ Gitterabstand.

7.2.2.3 Konzentrationsabhängigkeit der Knight-Verschiebung

Wichtigster Punkt bei der Untersuchung der Silber-NMR ist die Frage nach der Konzentrationsabhängigkeit der Knight-Verschiebung, also nach der Größe $\Gamma = \frac{1}{c}\frac{\Delta K}{K}$. Um hier größtmögliche Genauigkeit zu erzielen, wurden bei $\underline{Ag}_{95}Pt_5$

und $\underline{Ag}_{90}Pt_{10}$ eine Reihe von Spin-Echo-Profilen bei verschiedenen Anregungsfrequenzen aufgenommen und eine mittlere Knight-Verschiebung aus einer Regressionsgeraden ermittelt. Abb. 45 zeigt das Ergebnis dieser Messungen. Die eingezeichneten Werte sind hierbei aus Abb. 44 unter Extrapolation nach T = 0 K entnommen.

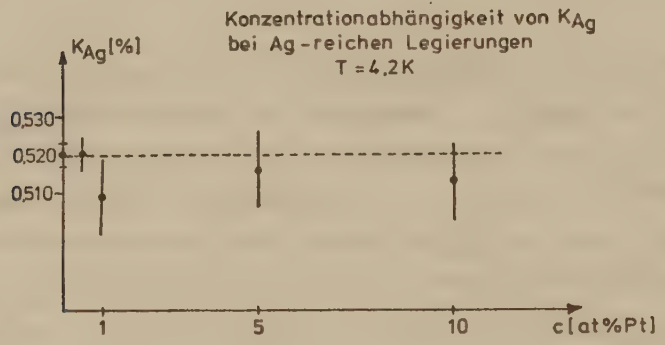


Abb. 45

Man sieht, daß sich die Knight-Verschiebung nahezu gar nicht mit der Konzentration der Pt-Atome ändert. Der gesuchte Wert für Γ ist:

$$\Gamma = -0{,}2 \pm 0{,}2$$

Im Vergleich hierzu der Wert für AgPd:

$$\Gamma = -0{,}2 \pm 0{,}2$$

In Übereinstimmung mit allen diesbezüglichen Literaturzitaten wird bei Γ die Einheit $[at\%]^{-1}$ weggelassen.
Die beträchtliche Linienverbreiterung beim Zulegieren von Pd oder Pt zu Silber bedingt die großen Fehlergrenzen für Γ.

Zur Veranschaulichung seien einige Meßwerte von Snodgrass für die von der Verunreinigung hervorgerufene Zusatz-Linienbreite angegeben (normiert auf 1 at% Verunreinigung): [147]

AgCd = 0,2 Gauss

AgPd = 2,2 ± 0,3 Gauss

AgPt = 8,0 ± 2,0 Gauss

Wenn man nun aus unabhängigen Messungen wie etwa optische Reflexion oder Dingle-Temperaturen einen Satz von semi-empirischen Phasenverschiebungen zur Verfügung hätte, wäre eine Berechnung von Γ gemäß (35) sehr leicht. Diese Messungen wurden jedoch bis jetzt noch nicht durchgeführt.

Um beurteilen zu können, inwieweit einfache Theorien den beobachteten Γ-Wert erklären können, wurde die in Absatz 6.5 beschriebene Streuung freier Leitungselektronen am sphärisch symmetrischen Potentialtopf durchgerechnet. Platin hat in Silber die effektive Ladung $Z_{eff} = - 0,85$, wird also als abstoßendes Potential angesetzt. Man erhält folgendes Ergebnis:

$\delta_o = - 0,659$ $\qquad$ $\Gamma = + 0,45$

$\delta_1 = - 0,181$ $\qquad$ 1. Satellit bei: + 3,1 %

$\delta_2 = - 0,024$ $\qquad$ 2. Satellit bei: - 1,5 %

Der Γ-Wert hat das falsche Vorzeichen und liegt erheblich außerhalb der Fehlergrenzen der Messung. Das Versagen dieses Verfahrens, das bei Verunreinigungsatomen wie In, Sn oder Sb recht ordentliche Ergebnisse liefert, ist wohl auf die Vernachlässigung von Resonanz-Streueffekten zurückzu-

führen. Der virtuell gebundene Zustand des Platins im Silber liegt - wie Photoemissionsmessungen zeigen [98] - knapp unterhalb der Fermikante und wird möglicherweise von ihr noch geschnitten. Als Ausweg könnte man versuchen, das Streuproblem an einem mehr atom-ähnlichen Potential zu lösen. Obwohl bei diesbezüglichen Versuchen in der Literatur [90] meistens bessere Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt wurde, kann man ohne Anwendung selbstkonsistenter Rechenverfahren nie sicher sein, auch wirklich die Physik des Systems zu beschreiben. Das Problem der Berechnung von Abschirmladungen bei Übergangsmetallverunreinigungen in selbstkonsistenter Weise ist aber bisher noch weitgehend ungelöst.

7.2.3 SEDOR-Experimente

Ein Doppelresonanz-Experiment (SEDOR, siehe 2.5.3) wurde nicht zuletzt in der Absicht durchgeführt, die Möglichkeiten des erstellten Meßplatzes abzustecken. SEDOR-Messungen an Legierungen gelten als schwierig, was sich in der geringen Zahl einschlägiger Veröffentlichungen (ca. 4 - 8) zeigt. Erfolgreiche SEDOR-Experimente waren möglich an den Legierungen $Ag_{99}Pt_1$ und $Ag_{99,5}Pt_{0,5}$. Detektorkern war jeweils Platin, mit variabler Frequenz wurde Silber bestrahlt. Meßgröße ist also die Platin-Echoamplitude M als Funktion der Ag-Frequenz $\nu(Ag)$.

Das Bruker-Spektrometer wurde zur Messung der Pt-Resonanz

eingesetzt, das Matec-Spektrometer zur Bestrahlung der Ag-Kerne. Als Probenkopf wurde die einfachere Version A gewählt, da in diesem Stadium ein Umbau des Probenkopfs B zu aufwendig erschien. In Kauf genommen wurde dabei das 2 - 3mal schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis von Probenkopf A. Die Konstruktion der SEDOR-Spule ist in Absatz 5.2.3 beschrieben.

Das Ergebnis des Experiments ist in Abb. 46 dargestellt:

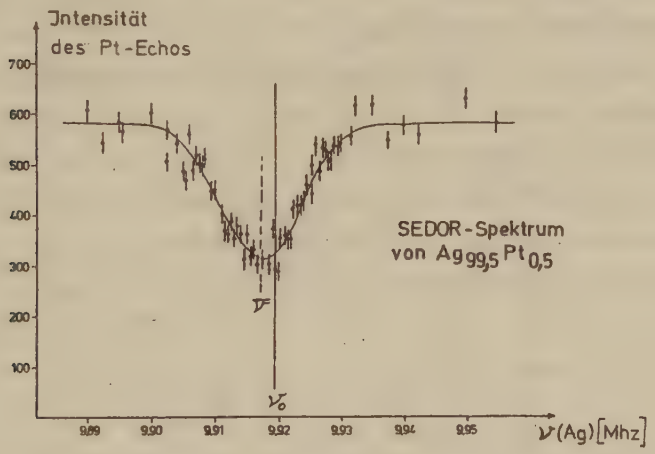


Abb. 46

Man findet einen deutlichen Einbruch der Pt-Echoamplitude bei einer Ag-Frequenz $\bar{\nu}$, die nicht genau derjenigen entspricht, die man aus einer Knight-Verschiebungsmessung am Ag-Kern mißt (der sog. "Hauptlinie" ν_o). Die Fehlergrenze der "Hauptlinie" entspricht ungefähr der Strichbreite. Der Effekt der Linienverschiebung $\frac{\Delta K}{K}$ ist ziemlich gering (wie auch für die unmagnetische Legierung $Ag_{99,5}Pt_{0,5}$ zu

erwarten), aber doch noch gut erkennbar. Man findet für

$$\frac{\Delta K}{K} = -4{,}3 \pm 1{,}3 \quad \%$$

Um alle Zweifel auszuschließen, daß es sich bei Abb. 46 tatsächlich um einen Doppelresonanzeffekt handelt, wurde der Abstand τ in der Echofolge variiert. Nach einer Theorie von Boyce [26] muß dann die relative Änderung der Echoamplitude $\frac{M}{M_o}$ (als "Echozerstörung" bezeichnet) stark vom Abstand τ der beiden Pulse in der Echofolge abhängen und zwar gemäß der Beziehung:

(60) $$\frac{M}{M_o} = \text{const.}\, \exp(-a\tau^2) \qquad a = \text{const.}$$

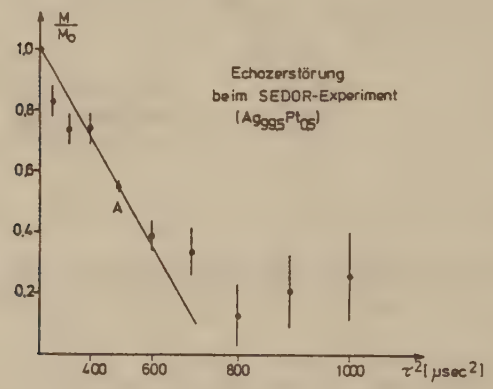


Abb. 47

Die halblogarithmische Auftragung von $\frac{M}{M_o}$ gegen τ^2 liefert für kleines τ die erwartete Gerade. Der Anstieg der Kurve für große τ^2-Werte entspricht übrigens ebenfalls den Befunden von Boyce bei SEDOR-Experimenten an Legierungen.

Zu beachten ist, daß nur der eingezeichnete Punkt A, der Abb. 46 entspricht, relativ kleine Fehlergrenzen aufweist. Alle anderen Meßwerte sind aus Zeitgründen mit einer weniger aufwendigen Statistik aufgenommen. Angesichts der geringen Aussagekraft einer Darstellung wie Abb. 47 schien jedoch ein größerer Meßaufwand nicht gerechtfertigt.

Die Zuordnung des Minimums in Abb. 46 zum n-ten Satelliten (n = 1, 2, 3,...) kann nicht ohne weiteres getroffen werden. Es ist zwar häufig so, daß die 1. Schale den größten Intensitätsbeitrag zum SEDOR-Spektrum liefert, doch erscheint es zu gewagt, dies allein aus Abb. 46 schließen zu wollen. Angefügt werden soll noch die Bemerkung, daß eine derartige Zuordnung aus "rotation patterns" an Einkristallen eindeutig erhalten werden kann, was jedoch bei Silberlegierungen aus Empfindlichkeitsgründen noch nirgends durchgeführt wurde.

7.2.4 Messungen am Platinkern bei Ag-reichen Legierungen

7.2.4.1 T_1- und T_2-Untersuchungen

In der Literatur existieren bis jetzt keine Daten über Pt-Resonanzen im System AgPt (abgesehen von der Verbindung Pt_3Ag) [19]. Auf der silberreichen Seite des Legierungssystems war eine Messung der NMR-Parameter des Pt-Kerns noch

bis zu Pt-Konzentrationen von 0,5 at% möglich. Das dabei vorliegende Signal-Rausch-Verhältnis lag bei etwa 3 : 1, was erstaunlich hoch ist, verglichen mit den entsprechenden Werten auf der Pt-reichen Seite ($\approx$ 10 : 1 bis 30 : 1).

Die (nach T = 0 K extrapolierten) Spin-Spin-Relaxationszeiten T_2 liegen in der Größenordnung von 1 - 3 msek und sind damit beträchtlich länger als auf der platinreichen Seite. Es fällt sofort die extreme Temperaturabhängigkeit (Abb. 48), aber auch eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit auf (Abb. 49). Die Echo-Einhüllenden waren in allen Fällen reine Exponentialfunktionen, d.h. die Linien besaßen Lorentzform.

Die für hohe Pt-Konzentrationen beobachtbaren Ruderman-Kittel-Oszillationen sind verschwunden. Dies weist darauf hin, daß die Wechselwirkung relativ kurzreichweitig ist, da bei einer Legierung $Ag_{90}Pt_{10}$ der mittlere Abstand zweier Platin-Atome nur etwa 2 Gitterabstände beträgt.

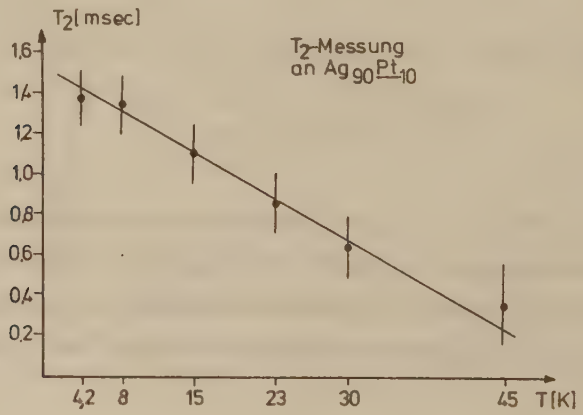


Abb. 48

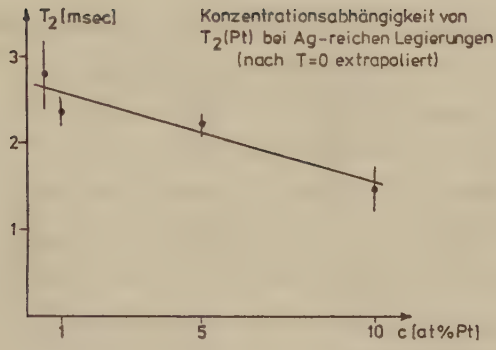


Abb. 49

Abb. 48 läßt sich auf keinen Fall allein durch einen Lebensdauereffekt erklären, da die Temperaturabhängigkeit von T_2 erheblich stärker ist als auf der platinreichen Seite des Legierungssystems, aber $T_1 \cdot T$ mit 44 msek . K nur wenig Änderung (sogar eine Zunahme) zeigt. Qualitativ dagegen kann man die Konzentrationsabhängigkeit der T_2-Werte erklären. Ein erhöhter Pt-Anteil der Legierung führt zu stärkeren Spin-Spin-Wechselwirkungen der Pt-Atome untereinander. So ist z.B. die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zweier Pt-Atome untereinander stärker als zwischen einem Platin- und einem Ag-Atom (wegen $\gamma_{Pt} > \gamma_{Ag}$). Eine quantitative Aussage, etwa durch Berechnung der 2. Momente soll allerdings aus folgenden Gründen nicht versucht werden:

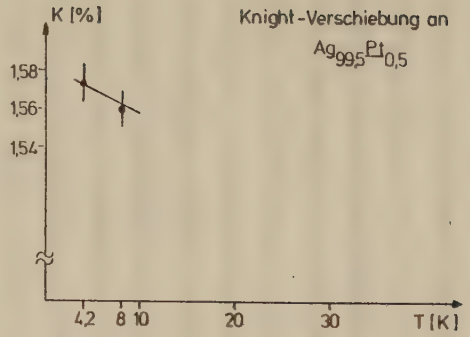
1. Es gibt keine eindeutige Zuordnung von gemessenen (bzw. berechneten) Dipol-Linienbreiten und Spin-Spin-Relaxationszeiten.

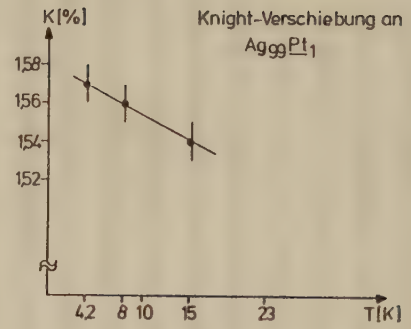
2. Die Beteiligung von indirekten Wechselwirkungen an T_2-Werten bei einer Legierung ist unbekannt.

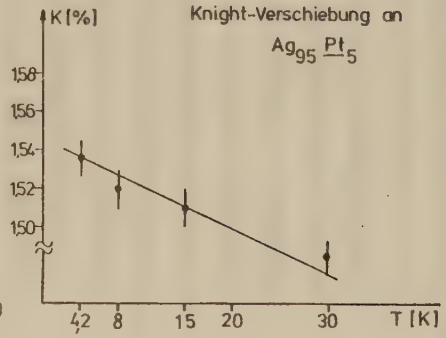
Im Gegensatz zu T_2 und zur Knight-Verschiebung erhält man für $T_1 \cdot T$ bei allen Ag-reichen Legierungen (bis 10 at%) und allen Meßtemperaturen einen konstanten Wert von $T_1 \cdot T = 44\ (8)$ msek $\cdot$ K . Die relativ großen Fehlergrenzen sind zumindest zum Teil auf Aufheizeffekte der Probe durch die Pulse (verursacht wahrscheinlich durch die hohe elektrische Leitfähigkeit der Ag-reichen Legierungen, d.h. durch geringe Skintiefen), aber auch zum Teil auf schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis zurückzuführen. Bei verdünnten Legierungen sind derartige Fehlergrenzen als typisch anzusehen.

7.2.4.2 Knight-Verschiebung

Eine der interessantesten Messungen ist die Temperaturabhängigkeit der Pt-Knight-Verschiebung K (Abb. 50).
Man findet eine deutliche Veränderung von K im Temperaturbereich von 4,2 bis ca. 30 K. Der daraus berechenbare Temperaturkoeffizient $\frac{\partial K}{\partial T}$ hängt nicht von der Platinkonzentration ab. Ein Effekt dieser Größe läßt sich nicht mehr durch Gitteraufweitung oder ähnliches erklären, sondern zwingt zur Schlußfolgerung, daß Platin im Silber keine aufgefüllte d-Schale, sondern d-Löcher besitzt.


K [%]
Knight-Verschiebung an
$Ag_{99,5}\underline{Pt}_{0,5}$
1,58
1,56
1,54
4,2
8
10
20
30
T [K]


K [%]
Knight-Verschiebung an
$Ag_{99}\underline{Pt}_{1}$
1,58
1,56
1,54
1,52
4,2
8
10
15
23
T [K]


K [%]
Knight-Verschiebung an
$Ag_{95}\underline{Pt}_{5}$
1,58
1,56
1,54
1,52
1,50
4,2
8
15
20
30
T [K]

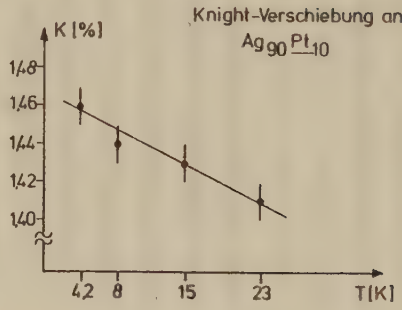

K [%]
Knight-Verschiebung an
$Ag_{90}\underline{Pt}_{10}$
1,48
1,46
1,44
1,42
1,40
4,2
8
15
23
T [K]

Abb. 50

Bei Legierungen, die ein lokales Moment ausbilden (z.B. AgMn, CuFe), ist die Vorstellung von d-Löchern üblich, doch sollen vor einer eingehenderen Analyse noch einige interessante Bezüge hergestellt werden, um diesen Punkt auch bei AgPt entsprechend plausibel zu machen. Die im folgenden Absatz erwähnten Legierungen AgPd, CuNi und CuPt enthielten jeweils nur ca 1 - 2 at% Pd, Ni bzw. Pt.

1. Am häufig untersuchten System AgPd ging die Meinung bis vor mehreren Jahren dahin, daß es ab ca. 60 at% Silbergehalt keine d-Löcher am Palladium mehr gibt, was gleichbedeutend ist mit der Annahme, daß der virtuell gebundene Zustand (VBS) des Palladiums vollständig unterhalb der Fermikante liegt. Dem widersprechen neuere Messungen von Sang und Myers [88], die Anisotropien der Dingle-Temperatur gemessen und daraus Phasenverschiebungen ermittelt haben. Für δ_2 erhielten sie den Wert $\delta_2 = -0{,}08$, entsprechend einer Löcherzahl von 0,27. Gegenüber reinem Platinmetall mit 0,36 d-Löchern hat sich also nicht allzu viel geändert. Dies bedeutet im übrigen den Zusammenbruch des Starrbandmodells (auch in seiner modifizierten Version von Dugdale und Guenault).
2. Am System CuPt konnte Beal-Monod [82] semi-empirische Phasenverschiebungen aus Friedel'scher Summenregel, Restwiderstand und Wipe-Out-Zahlen errechnen. Dies führte zu 0,99 d-Löchern am Platin (also praktisch einer $5d^9$-Konfiguration).
3. Ebenfalls sehr gut bekannt ist das System CuNi, wobei Beal-Monod nach dem oben geschilderten Verfahren 0,82 d-Löcher am Nickel errechnete. [82] Experimentell fanden

Ertl und Wandelt [118] mit Hilfe der APS-Spektroskopie d-Löcher am Nickel bei Ni-Konzentrationen von etwa 25 at%.

Wie bereits erwähnt, hat Snodgrass am System AgPt auf der silberreichen Seite die Ag-Resonanz über einen weiten Temperaturbereich hinweg gemessen und eine schwache Temperaturabhängigkeit der Linienbreite gefunden. [147] Seine Vermutung, daß dieser Befund d-Löchern am Platin zuzuschreiben ist, entspricht dem Befund aus den Abb. 43, 44 und 50.

Es stellt sich natürlich nun die interessante Frage, wieviele d-Löcher existieren bzw. in welchem elektronischen Zustand das Platin in der Ag-Matrix vorliegt. Diese Frage ist äquivalent zur Kenntnis der Phasenverschiebungen, doch gibt es leider (noch) keine diesbezüglichen Daten in der Literatur.
Neuere Photoemissionsmessungen an $Ag_{95}Pt_5$ und $Ag_{90}Pt_{10}$ zeigen zwar den erwarteten VBS deutlich unterhalb der Fermienergie, [98] doch läßt sich eine quantitative Aussage aus derartigen Spektren nur schwer gewinnen. Dies gilt sogar für das "Paradebeispiel" AgPd, um so mehr für die intensitätsschwachen AgPt-Spektren. Immerhin zeigt die Photoemissionsmessung, daß das Modell des VBS hier sinnvoll angewandt werden kann. Interessant ist noch, daß bei AgPt Spin-Bahn-Kopplungs-Effekte zu einer deutlichen Aufspaltung des VBS führen, aus der Hüfner et al eine Spin-Bahn-Kopplungskon-

stante $\xi \approx 0{,}45$ eV ermittelten, was erstaunlich gut mit den entsprechenden Werten für das freie Atom ($\xi = 0{,}42$ eV) und dem reinen Pt-Metall ($\xi = 0{,}52$ eV) korreliert.

7.2.5 Ermittlung semi-empirischer Phasenverschiebungen

Im folgenden sollen nun semi-empirische Phasenverschiebungen aus Friedel'scher Summenregel, Restwiderstand, SEDOR-Spektren und Knight-Verschiebung der Ag-Kerne abgeschätzt werden.

Für $\delta_0 \delta_1$ und δ_2 gelten folgende Gleichungen:

1. Friedel'sche Summenregel:

$$Z_{eff} = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1)\,\delta_l \qquad (29)$$

2. Restwiderstand:

$$\Delta\varrho = \frac{4\pi c}{Z_0 k_F} \sum_l l \sin^2(\delta_{l-1} - \delta_l) \qquad (37)$$

3. Knight-Verschiebung:

$$\Gamma = \frac{1}{c} \sum_l (\alpha_l \sin^2\delta_l + \beta_l \sin(2\delta_l) \qquad (26)$$

zu 1. Es ist $Z_{eff} = -0{,}85$. Z_{eff} hat somit (zufällig) bei AgPd und AgPt denselben Wert.

zu 2. Von Linde wurde gemessen: [149]

$$\Delta\varrho(AgPd) = 0{,}44\ \mu\Omega cm$$
$$\Delta\varrho(AgPt) = 1{,}59\ \mu\Omega cm \qquad \text{(bezogen auf 1 at\%)}$$

zu 3. Für Γ wurde gefunden:

Γ (AgPd) = $-0{,}2 \pm 0{,}2$ (Narath) [19]

Γ (AgPt) = $-0{,}2 \pm 0{,}2$ (eigener Wert)

Eliminiert man δ_o in (37) und (26) mit Hilfe von (29), so ist ein (kompliziertes) Gleichungssystem mit den beiden Unbekannten δ_1 und δ_2 zu lösen. Dies ist auf graphischem Weg möglich, indem man Höhenlinien für konstantes δ_1 bzw. δ_2 zum Schnitt bringt. Die Kurvenscharen wurden am PDP11-Rechner dieses Meßplatzes ermittelt (Programmiersprache: Fortran IV) und sind in Abb. 51 und 52 in einer $\delta_1 - \delta_2$ -Ebene dargestellt.

Man sieht in Abb. 51, daß sich Ellipsen ergeben, die annähernd symmetrisch zum Ursprung liegen. Für sehr kleines $\Delta\varrho$ (z.B. $\Delta\varrho = 0{,}24\,\mu\Omega\,cm$) taucht zunächst nur eine Ellipse im linken unteren Quadranten auf. Für mittlere $\Delta\varrho$-Werte ergeben sich zwei, fast gleich große Ellipsen, für $\Delta\varrho \geq 5\,\mu\Omega cm$ tauchen weiter außen neue Lösungskurven auf. Das ganze Diagramm ist ebenso wie Abb. 52 periodisch in π, wie man sich leicht anhand der Gleichungen (29), (37) und (26) klarmachen kann. Aus diesem Grund wurde auch immer nur nach Lösungen im Bereich $-\frac{\pi}{2} \leq \delta_1, \delta_2 \leq \frac{\pi}{2}$ gesucht.
Abb. 52 ist ebenfalls fast punktsymmetrisch mit einem Symmetriezentrum im linken oberen Quadranten.
Die beiden Höhenlinienscharen von Abb. 51 und 52 schneiden sich nur in der Nähe des Ursprungs. Da die Messungen der Pt-Knight-Verschiebung für die Existenz von d-Löchern am Platin spricht, kann der Fall $\delta_2 > 0$ ausgeschlossen werden. Der Bereich möglicher Lösungen ist in Abb. 53 noch einmal vergrößert dargestellt.

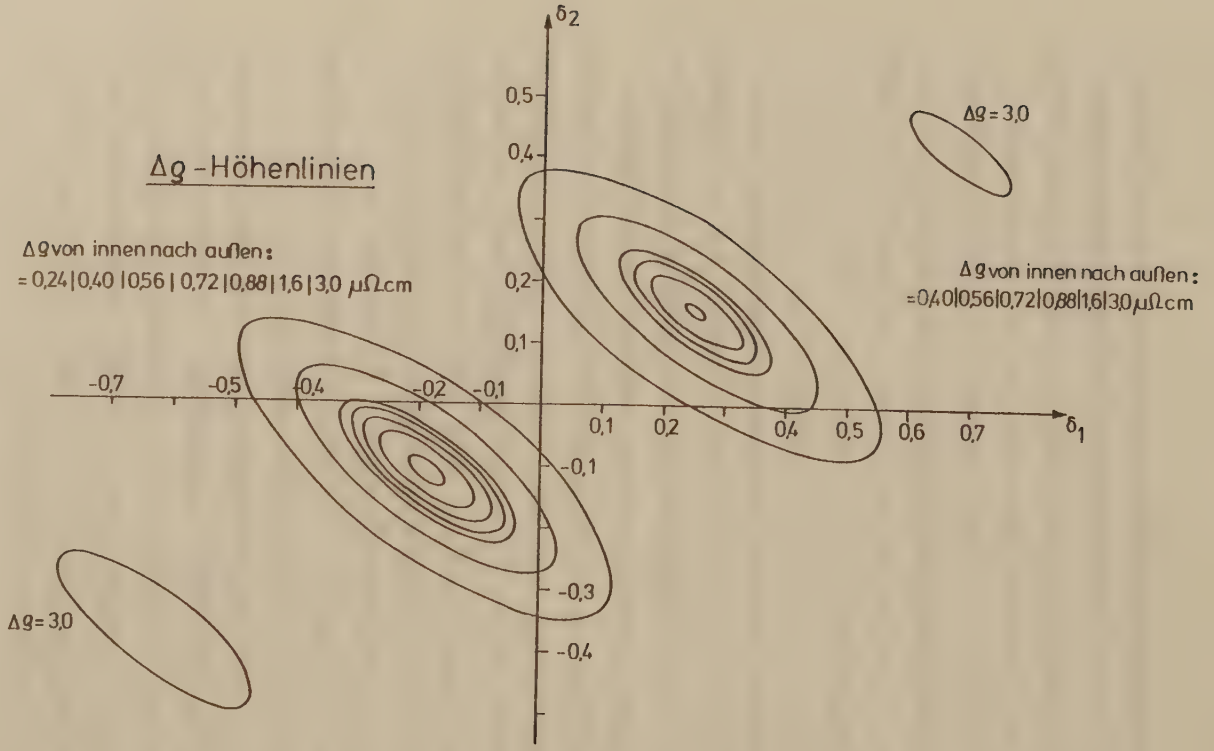

Δg - Höhenlinien
Δg von innen nach außen:
= 0,24 | 0,40 | 0,56 | 0,72 | 0,88 | 1,6 | 3,0 μΩcm
Δg = 3,0
Δg = 3,0
Δg von innen nach außen:
= 0,40 | 0,56 | 0,72 | 0,88 | 1,6 | 3,0 μΩcm
δ2
δ1
0,5
0,4
0,2
0,1
-0,1
-0,3
-0,4
-0,7
-0,5
-0,4
-0,2
-0,1
0,1
0,2
0,4
0,5
0,6
0,7

Abb. 51

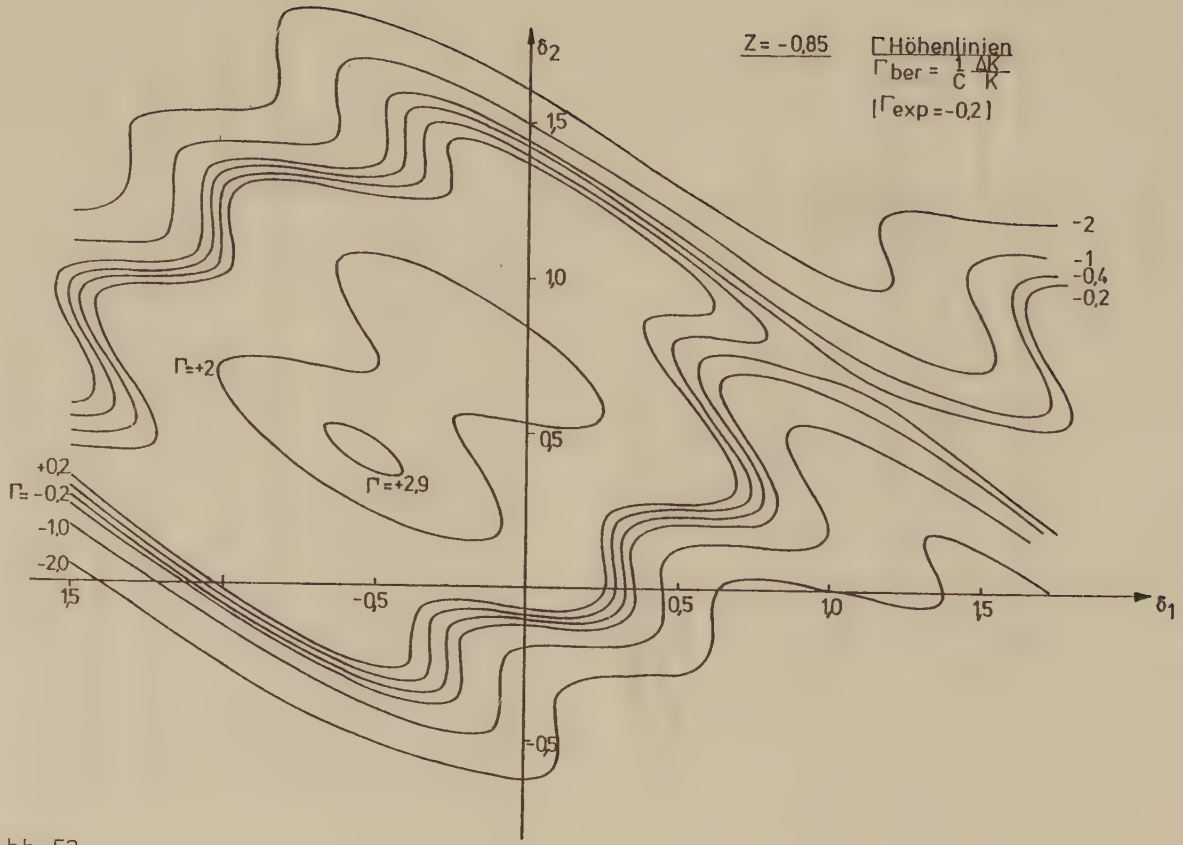

Z = -0,85
Γ Höhenlinien
Γber = 1/C · ΔK/K
[Γexp = -0,2]
δ2
δ1
1,5
1,0
0,5
-0,5
-1,5
-2
-1
-0,4
-0,2
Γ=+2
Γ=+2,9
+0,2
Γ= -0,2
-1,0
-2,0

Abb. 52

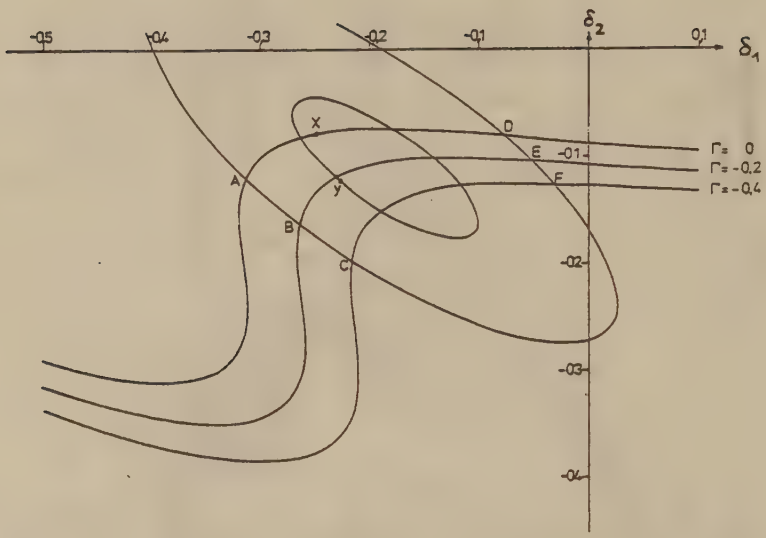


Abb. 53

Die innere Ellipse in Abb. 53 gehört zu AgPd mit $\Delta\varrho = 0{,}44\ \mu\Omega cm$, die äußere zum System AgPt mit $\Delta\varrho = 1{,}59\ \mu\Omega cm$. Die drei Γ-Höhenlinien entsprechen den Meßwerten $\Gamma_{exp} = 0;\ -0{,}2;\ -0{,}4$ entsprechend dem Fehler $\pm\ 0{,}2$. Mit den Fehlergrenzen ($\Gamma_{exp} = -\ 0{,}2 \pm 0{,}2$) zur Darstellung reicht ein einziges Diagramm, da bei AgPd und AgPt zufällig Z_{eff} und Γ denselben Wert haben. Für das System AgPd gibt es aber bereits eine unabhängige Messung der Phasenverschiebungen, nämlich mit Hilfe der bereits erwähnten Anisotropie der Dingle-Temperaturen. [88]

Dabei ergab sich:

$\delta_o = -0{,}41$

$\delta_1 = -0{,}25$ $\qquad \Gamma = +0{,}08$

$\delta_2 = -0{,}08$

Der entsprechende Wert X ist in Abb. 53 eingetragen und stimmt mit dem Schnittpunkt A annähernd überein. In Abb. 53 ist noch der Punkt y dargestellt, der aus einem Satz semi-empirischer Phasenverschiebungen unter Verwendung von Messungen der optischen Reflexion,des Restwiderstands und der Friedel'schen Summenregel ermittelt wurde. [87]

Abb. 53 liefert für AgPt zwei Lösungsbereiche: A - C und D - F. Dem entsprechen folgende Phasenverschiebungen:

	A	B	C	D	E	F
δ_o	+0,209	+0,277	+0,303	-0,700	-0,659	-0,609
δ_1	-0,313	-0,264	-0,216	-0,075	-0,052	-0,032
δ_2	-0,121	-0,164	-0,198	-0,082	-0,104	-0,126
Löcherzahl q	0,38	0,52	0,63	0,26	0,33	0,40

Tab. 3

Man sieht, daß für die Zahl der d-Löcher eine erste Abgrenzung möglich ist:

$$0{,}26 \leq q \leq 0{,}63$$

Um eine Entscheidung zwischen den zwei Lösungsbereichen A - C und D - F zu treffen, bietet sich ein Vergleich mit CuPd und CuPt an. Semi-empirische Phasenverschiebungen zeigen beim Übergang von Palladium zu Platin folgende Trends: [82]

1. δ_o und δ_2 werden negativer,
2. δ_1 wird sehr klein, bleibt aber noch negativ.

In der Näherung des freien Elektronengases wird dieses Verhalten ausschließlich von den Übergangselementen Pd oder Pt bestimmt. Ein Analogieschluß auf AgPd und AgPt liefert den Bereich D - F als Lösung:

$$-0{,}7 \leq \delta_o \leq -0{,}6 \qquad -0{,}07 \leq \delta_1 \leq -0{,}03 \qquad -0{,}12 \leq \delta_2 \leq -0{,}08$$

Eine weitere Möglichkeit, den Lösungsbereich einzugrenzen, bietet aber auch noch die Auswertung des SEDOR-Spektrums. Mit Hilfe der Formeln (26), (28) und (29) ist es möglich, die Knight-Verschiebung des n-ten (SEDOR)-Satelliten (n = 1, 2, 3,..) mit Hilfe von δ_1 und δ_2 auszudrücken, d.h. Höhenlinienscharen zu konstruieren.

In dem in Frage kommenden Bereich der δ_1-δ_2-Ebene ist es nirgends möglich, den Meßwert von $\frac{\Delta K}{K} = -4{,}3 \pm 1{,}3\ \%$ dem 2. oder 3. Satelliten zuzuschreiben. Für das Minimum im SEDOR-Experiment kann allein der 1. Satellit verantwortlich gemacht werden, dessen Position mit den angegebenen Fehlergrenzen in Abb. 54 als weitere (gestrichelte) Höhenlinienschar eingezeichnet ist.

Die äußere Ellipse entspricht dem Meßwert für AgPt von Linde [149], die innere wurde aus Angaben von Barber et al [150] abgeleitet. Letztere sind bei geringen Pt-Konzentrationen und tiefen Temperaturen (2 - 20 K) ermittelt, die Daten von Linde dagegen bei Stickstoff- bzw. Raumtemperatur und etwas höheren Konzentrationen. Die beiden verschiedenen $\Delta\varrho$-Angaben sind keine Schwankungen innerhalb der Messung, sondern spiegeln eine leichte Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Restwiderstands wider. Dieser Befund von Barber et al zeigt, daß die Matthiessen'sche Regel nur schlecht oder gar nicht erfüllt ist und es demzufolge

schwierig ist, $\Delta\varrho$ sauber zu definieren. Deshalb sollen die beiden Ellipsen im folgenden einfach als obere und untere Grenzen betrachtet werden. Die Phasenverschiebungen hängen von dem geschilderten Problem nur sehr wenig ab.

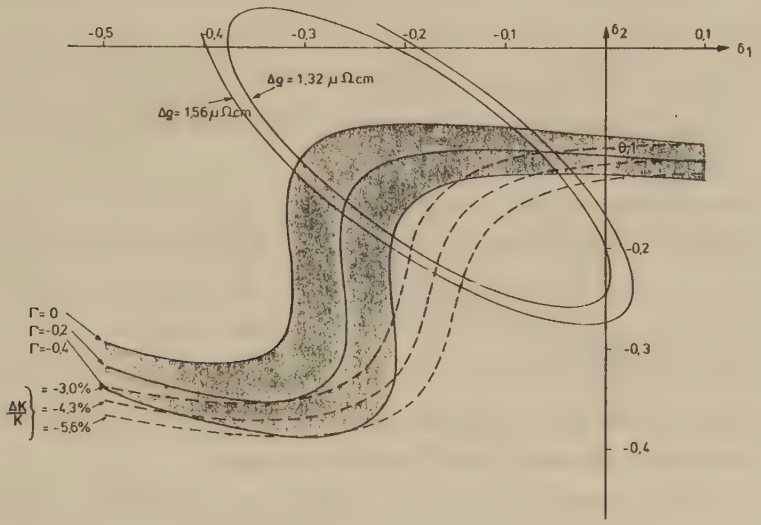


Abb. 54

Man sieht, daß der Bereich A-C - wie bereits oben vermutet - nicht als Lösungsmenge in Frage kommen kann. Nun läßt sich eine recht gute Abschätzung der drei Phasenverschiebungen angeben:

$$-0{,}7 \leq \delta_o \leq -0{,}6 \qquad -0{,}07 \leq \delta_1 \leq -0{,}03 \qquad -0{,}12 \leq \delta_2 \leq -0{,}08$$

$$\boxed{q = 0{,}33 \pm 0{,}07 \quad \text{d-Löcher}}$$

Das wichtigste Ergebnis dieser Analyse ist: Die Anzahl der d-Löcher am Platin in verdünnten, silberreichen AgPt-Legierungen ist nicht wesentlich verschieden vom Fall des reinen Platins, wo 0,43 d-Löcher gefunden wurden.[152]
Das entspricht auch den Untersuchungen von Sang und Myers [88] an silberreichem AgPd, wo etwa 0,27 d-Löcher vorliegen (reines Pd: q = 0,36).

Ob die Abnahme von q um etwa 20 % (sowohl für AgPd als auch für AgPt) ein echter Effekt ist, läßt sich noch nicht entscheiden.
Das Ergebnis einer (fast) unveränderten Zahl von d-Löchern am Platin entspricht ungefähr einem Superpositionsmodell für die beiden Zustandsdichtekurven von reinem Silber und Platin, gewichtet mit der Konzentration. Dies bedeutet, daß die Ergebnisse der CPA-Rechnungen von Stocks et al [116] am AgPd dem NMR-Experiment am AgPt entsprechen, daß Starrbandvorstellungen jedoch völlig versagen.
Erwähnt werden soll noch, daß auch die CPA-Rechnung an AgPd 0,1 - 0,2 d-Löcher am Palladium vorhersagt, wenn auch die numerische Genauigkeit diesbezüglich als schlecht bezeichnet wird.
Da nach den bisherigen Ausführungen der Bereich um E als der wahrscheinlichste angesehen wird, soll zur Demonstration noch ein am Punkt E nach (28) berechnetes Satellitenspektrum angegeben werden.
Nach Abb. 55 ist ein leicht asymmetrisches Linienspektrum zu erwarten. Es wurde eine Überprüfung dieser Voraussage durch Fourier-Transformation eines freien Induktionszer-

falls an $\underline{Ag}_{99,5}Pt_{0,5}$ versucht, aber Probleme mit der Bandbreite der Empfangselektronik ermöglichten nur ein schlecht aufgelöstes Signal ohne Aussagekraft.

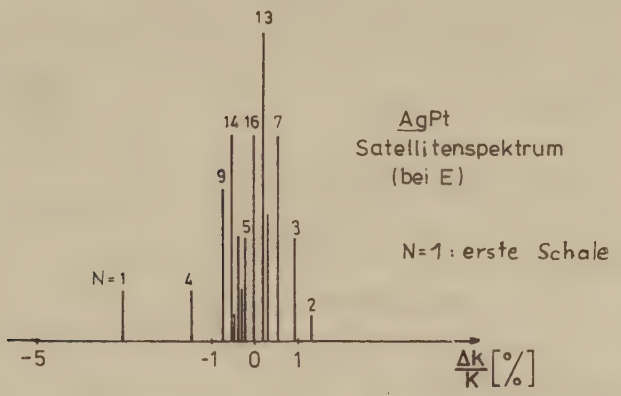


Abb. 55

7.2.6 Aufteilung von K und T_1

Aufbauend auf der Abschätzung im letzten Absatz über die Zahl der d-Löcher läßt sich nun im Rahmen des in 6.8 geschilderten Modells von Dworin und Narath [106] eine Interpretation der Platin-Knight-Verschiebung K und der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 angeben. Ziel ist dabei, die Einflüsse von s- und d-Elektronen auf K und T_1 aufzuklären und gegebenenfalls Aussagen über die Anderson-Parameter bei 5d-Legierungen zu machen.

Eine der Hauptschwierigkeiten ist dabei, daß man für das System AgPt die s-Elektronen-Effekte nicht vernachlässigen darf, wie dies für 3d-Verunreinigungen gemacht wurde. Dies liegt daran, daß s-Hyperfeinfelder für Platin (im freien Atom $4{,}4 \cdot 10^6$ Gauss) etwa eine Zehnerpotenz größer sind als bei 3d-Elementen. Man hat also folgende Gleichungen für s-, d-Spin und Bahnanteil von K und T_1 zur Verfügung (siehe (51) - (54)):

$$K_{exp} = K_s + K_d + K_{orb} \tag{61}$$

$$T_{1exp}^{-1} = T_{1s}^{-1} + T_{1d}^{-1} + T_{1orb}^{-1} \tag{62}$$

$$K_d^2 T_{1d} T = 5 \cdot S \tag{53}$$

$$K_{orb}^2 T_{1orb} T = 10 \cdot S \tag{54}$$

Physikalisch gesehen, ist es plausibel, noch die Gültigkeit einer Korringa-Relation für den s-Anteil mit einem (zunächst als Variable eingeführtem) Verstärkungsfaktor anzunehmen:

$$K_s^2 T_{1s} T = \alpha \cdot S \tag{63}$$

Der Fall $\alpha = 1$ entspricht dabei völlig freien, nicht wechselwirkenden s-Elektronen, was demzufolge als untere Grenze für α aufgefaßt werden soll. Für reines Silber findet man bei $K_{exp}^2 T_{1exp} T = \alpha \cdot S$ einen Wert von $\alpha = 2{,}0 \pm 0{,}2$. Dieser relativ große Wert kommt vermutlich nicht nur durch reine s-Wechselwirkung zustande. Deswegen kann man $\alpha = 2{,}2$ als obere Grenze für den Fall AgPt ansehen. Das Gleichungs-

system (53, 54, 61 - 63) mit nicht festgelegtem α enthält 7 Unbekannte, ist also stark unterbestimmt. Es zeigt sich aber, daß es möglich ist, zumindest Lösungsbereiche für die gesuchten Größen $K_{(i)}$, $T_{1(i)}$ und α anzugeben. Führt man dazu zunächst Relaxationsraten $R_{(i)} = (T_{1(i)}T)^{-1}$ ein und löst das Gleichungssystem als Funktion der Variablen K_s mit α als Parameter, so erhält man die Gleichung einer Ellipse.

Als physikalisch sinnvolle Lösungen werden nur solche zugelassen, bei denen $K_s > 0$; $K_{orb} > 0$ und $K_d < 0$. Die letzten beiden Forderungen entsprechen dem, was für alle bisher untersuchten Legierungssysteme gefunden wurde, bzw. für reines Platin aus einer Jaccarino-Darstellung folgt. [17] Narath konnte außerdem noch zeigen, daß Symmetrieüberlegungen die von Campbell [151] aufgestellte Hypothese eines positiven d-Hyperfeinfelds in Legierungen äußerst unwahrscheinlich machen.

In Abb. 56 ist die Kurvenschar aufgetragen, die sich aus dem Gleichungssystem (53, 54, 61 - 63) mit obigen Einschränkungen ergibt.
Dabei wurde verwendet: $K_{exp} = +1{,}58\ \%$; $T_{1exp}T = 44$ msekK .
In Abb. 56 entspricht dabei der durchgezogene Kurventeil den Werten von K_{orb}, der gestrichelte denjenigen von K_d. Man sieht, daß es einen kleinen Bereich in der Nähe der K_s-Achse gibt, der zu positiven Werten von K_d, bzw. negativen

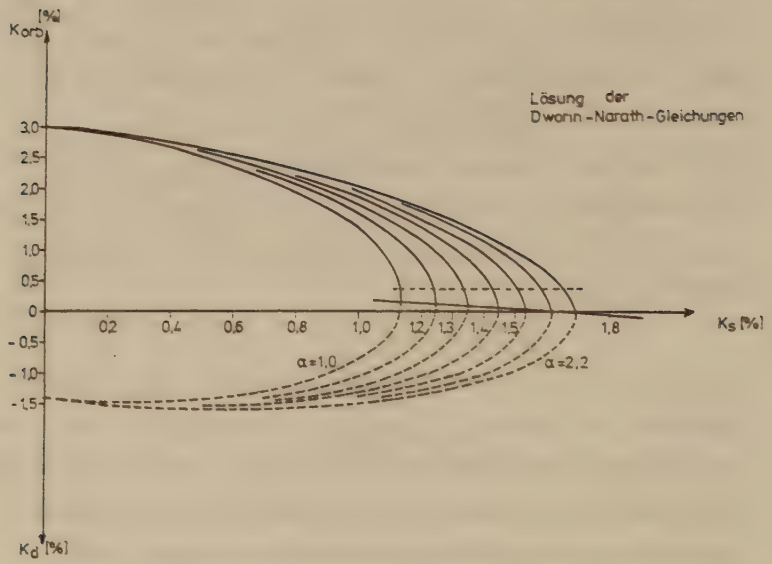

Korb [%]
Lösung der
Dworin-Narath-Gleichungen
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0
-0.5
-1.0
-1.5
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.3
1.4
1.5
1.8
Ks [%]
α=1.0
α=2.2
Kd [%]

Abb. 56

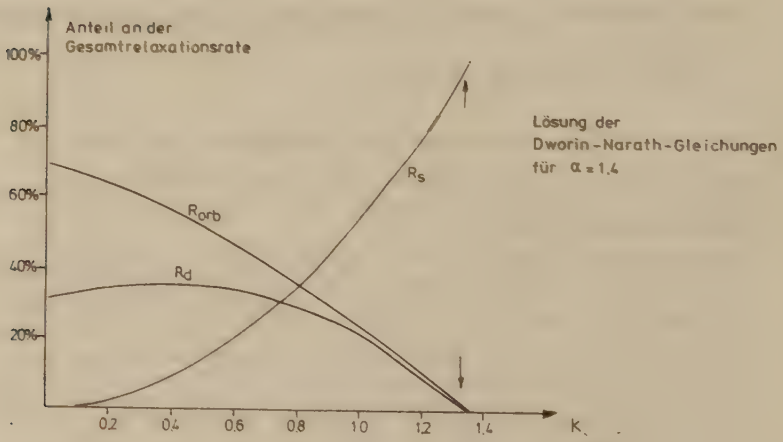

Anteil an der
Gesamtrelaxationsrate
100%
80%
60%
40%
20%
Rs
Rorb
Rd
Lösung der
Dworin-Narath-Gleichungen
für α = 1.4
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
K

Abb. 57

von K_{orb} führt und demzufolge von der Lösungsmenge ausgeschlossen werden soll. In Abb. 57 ist der zugehörige Verlauf der Relaxationsraten R_s, R_d und R_{orb} für den Fall $\alpha = 1{,}4$ aufgetragen. Für andere α-Werte sieht der Kurvenverlauf qualitativ genauso aus.

Es stellt sich nun die Frage, ob es möglich ist, einschränkende Kriterien für die Größen $K_{(i)}$ und $T_{1(i)}$ zu finden. Als erstes bietet sich hier die Temperaturabhängigkeit von $T_1 \cdot T$ an. Dazu wurde für die beobachtete T-Abhängigkeit der Knight-Verschiebung jeweils eine Komponente von K verantwortlich gemacht und bei Variation von α die daraus resultierende Veränderung von $T_1 \cdot T$ errechnet. Die Berechnungen wurden wiederum am PDP11-Computer dieses Meßplatzes ausgeführt. Es ergab sich, daß in keinem Fall die Temperaturabhängigkeit der Knight-Verschiebung eine Veränderung von $T_1 \cdot T$ um mehr als 2 msek $\cdot$ K bewirken kann, d.h. wegen der großen Fehlergrenzen von $T_1 \cdot T$ nicht beobachtbar ist. Es scheint unwahrscheinlich, daß eine Ausweitung der Messungen zu höheren Temperaturen hier andere Aussagen liefert. Damit ist erklärt, warum die Knight-Verschiebung, nicht aber die Größe $T_1 \cdot T$ temperaturabhängig ist. Leider hat man damit für die gewünschte Aufteilung der Meßgrößen in ihre Komponenten nichts gewonnen.
Es erscheint daher am sinnvollsten, 2 Modelle für den elektronischen Zustand des Platinatoms etwas näher zu betrachten und sie auf ihre Konsistenz hin zu überprüfen.

Laut Jaccarino ändert sich das Bahn-Hyperfeinfeld H_{orb} beim Übergang vom Pt-Atom zum Metall nur wenig. [17] Dies spricht dafür, daß es eine gute Näherung ist für H_{orb} den Wert aus dem Jaccarino-Diagramm auch für AgPt zu verwenden.

Für ein (fast) unverändertes Bahn-Hyperfeinfeld spricht wohl auch die Beobachtung, daß die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ξ, die ebenso wie H_{orb} zu $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ proportional ist, bei reinem Pt und bei $Ag_{95}Pt_5$ etwa gleich groß ist. [98]

$$K_{orb} \sim \frac{(10 - 0{,}33) \cdot 0{,}33}{(10 - 0{,}43) \cdot 0{,}43} \cdot 0{,}38\ \% = +0{,}3\ \%$$

$$\chi_{orb} = 14 \cdot 10^{-6}\ \frac{emu}{mol}$$

Legt man also obige Zahlenwerte zugrunde, so liefert Abb. 56 folgende Werte für K_d und K_s als Funktion von α (siehe gestrichelte Parallele zur K_s-Achse bei K_{orb} = 0,30 at%):

α	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2
K_d [%]	>0	> 0	-0,06	-0,15	-0,27	-0,32	-0,40
K_s [%]	1,14	1,25	1,35	1,44	1,52	1,60	1,67

Tab. 4

Eine weitere Einschränkung der gesuchten Größen $K_{(i)}$ ist möglich unter Verwendung der Beziehungen (55) und (56): [106]

(55) $$\chi_d = \frac{2\mu_B^2 \varrho_d(E_F)}{1 - \frac{1}{5}(U+4I)\varrho_d(E_F)}$$

(56) $$\chi_{orb} = \frac{4\mu_B^2 \varrho_d(E_F)}{1 - \frac{1}{5}(U-I)\varrho_d(E_F)}$$

1. Annahme: Es liegt ein ähnlicher Zustand wie im Pt-Metall vor (reines Pt: $q = 0{,}43$; silberreiches AgPt: $q = 0{,}33 \pm 0{,}07$)

2. Annahme: Konfiguration $5\,d^9 6s^1$ (= neutrales Atom)

Zur 1. Annahme:
Die Grundlage für diese Hypothese bildet die im vorigen Abschnitt erhaltene Abschätzung der Zahl der d-Löcher:

$$q = 0{,}33 \pm 0{,}07 \text{ d-Löcher}$$

Aus der Jaccarino-Darstellung für reines Platin werden folgende Parameter entnommen: [17]

d-Hyperfeinfeld	$H_d = 1{,}2 \cdot 10^6$ Gauss
Bahn-Hyperfeinfeld	$H_{orb} = 1{,}1 \cdot 10^6$ Gauss
Bahn-Knight-Verschiebung	$K_{orb} = + 0{,}38\ \%$
Bahn-Suszeptibilität	$\chi_{orb} = 18 \cdot 10^{-6} \frac{emu}{mol}$

Eine Möglichkeit, hieraus brauchbare Werte für die AgPt-Legierung abzuleiten, bietet eine Skalierung mit Hilfe einer von Clogston vorgestellten Formel: [16]

$$\chi_{orb} \sim N_o \cdot N_u \qquad (64)$$

wobei N_o die Zahl der besetzten d-Zustände und N_u die Zahl der unbesetzten d-Zustände ist. Diese Formel stellt eine recht gute Abschätzung dar, wie dies durch genauere Rechnungen von Place und Rhodes [153] gezeigt wurde.

Da aber immer gilt: [106] $U + 4I \quad U - I$

resultiert:

$$\chi_{orb} \leq 2 \cdot \chi_d$$

Das Gleichheitszeichen gilt dabei für den (unrealistischen) Fall, daß die Verstärkungseffekte verschwinden ($U = I = 0$). (64) führt zu folgendem Ergebnis:

$1{,}5 \leq \alpha \leq 2{,}2$	$22{,}0 \leq (T_{1s}T)^{-1} \leq 22{,}6$
$1{,}4\ \% \leq K_s \leq 1{,}66\ \%$	$0{,}12 \leq (T_{1orb}T)^{-1} \leq 0{,}17$
$-0{,}44\ \% \leq K_d \leq -0{,}21\ \%$	$0{,}01 \leq (T_{1d}T)^{-1} \leq 0{,}55$
	(Einheiten in $(\text{sek K})^{-1}$)

Leider gibt es kaum Möglichkeiten, weitere Einschränkungen vorzunehmen. Die Suszeptibilitätsmessungen zeigen noch, daß im System AgPt keinerlei Neigung zur Ausbildung lokaler Momente besteht. Dem entspricht der Fall kleiner Verstärkungsfaktoren. Bei 5d-Elementen gibt es aber bis jetzt keine Information über die Größenordnung der Anderson-Parameter U und I, ebenso liegen bei AgPt keine Kenntnisse über die d-Zustandsdichte $g_d(E_F)$ an der Fermienergie vor. Hier könnten Messungen der spezifischen Elektronenwärme bei tiefen Temperaturen Abhilfe schaffen. Die dort auftretenden Elektron-Phonon-Verstärkungsfaktoren sind vermutlich klein genug (siehe CuNi, BeNi), um noch verwertbare Angaben über $g_d(E_F)$ zu erhalten.

Es ist auch nicht ohne weiteres möglich, die Suszeptibilitätsdaten zu einer weiteren Abschätzung von χ_d und χ_{orb} heranzuziehen. Dies liegt daran, daß der einzige theoretische

Ansatz (der aus einer Arbeit von Klein und Heeger [104] über BeNi stammt) die Größe χ_{orb} vernachlässigt und unter stark vereinfachten Bedingungen folgende Beziehung ergibt:

$$\chi_{exp} = \chi_{Matrix} + c \cdot \chi_d \qquad (65)$$

Man wird wohl keinen allzu großen Fehler machen, wenn man verallgemeinert:

$$\chi_{exp} = \chi_{Matrix} + c \cdot (\chi_d + \chi_{orb}) \qquad (66)$$

Nimmt man an, daß die Zunahme der Suszeptibilität mit Erhöhung der Pt-Konzentration (siehe Abb. 42) nicht auf Verunreinigungen oder Clusterbildungen zurückzuführen ist, sondern einen elektronischen Effekt einzelner Pt-Atome darstellt, so ergibt sich:

$$\chi_{Verunreinigung} \approx \chi_d + \chi_{orb} \approx 60 \cdot 10^{-6} \frac{emu}{mol}$$

Für den Fall kleiner Verstärkungsfaktoren ist:

$\chi_d \approx \frac{1}{2}\chi_{orb} \approx \frac{1}{3}\chi_{Verunreinigung}$. Damit erhält man $\chi_d \approx 20 \cdot 10^{-6} \frac{emu}{mol}$ bzw. $K_d \approx -0{,}45\ \%$. Selbstverständlich sind in Anbetracht der teilweise drastischen Annahmen des Heeger'schen Ansatzes und der hier gemachten Abschätzung diese Zahlen nur zum Größenordnungsvergleich brauchbar. Immerhin zeigen sie doch, daß auch der Konzentrationsverlauf der Suszeptibilität einigermaßen gut in Einklang mit den NMR-Daten zu bringen ist.

Die wichtigsten Aussagen der bisherigen Überlegungen sollen nochmals kurz zusammengefaßt werden:

1. Die gemessene Knight-Verschiebung ist im wesentlichen ein s-Term, wobei sich Bahn- und d-Spinanteile annähernd kompensieren (Tab. 5).
2. Die gemessene Spin-Gitter-Relaxation ist fast ausschließlich von s-Effekten bestimmt (Tab. 5).
3. Der s-Verstärkungsfaktor α entspricht etwa dem der reinen Ag-Matrix.
4. NMR- und Suszeptibilitätsdaten widersprechen sich nicht.

Zur 2. Annahme:
Es ist jetzt noch interessant festzustellen, ob sich die obigen Schlußfolgerungen wesentlich ändern, wenn man (im Widerspruch zur Analyse von 0,33 $\pm$ 0,07 d-Löchern) am Platin ein ganzes d-Loch annimmt, d.h. wenn die "neutrale" $5d^9$-Konfiguration vorliegt.

Mit Formel (64) und der Verwendung des Bahn-Hyperfeinfelds des freien Pt-Atoms $H_{orb} = 1{,}47 \cdot 10^6$ Gauss folgt:

$$K_{orb} \approx \frac{9 \cdot 1}{9{,}57 \cdot 043}\, 0{,}38\,\% = 1{,}1\,\% \qquad \text{bzw.} \quad \chi_{orb} \approx 40 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$$

Aus Abb. 56 erhält man:

α	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2
K_d [%]	-0,55	-0,65	-0,72	-0,81	-0,88	-0,95	-1,0
K_s [%]	1,06	1,14	1,22	1,29	1,36	1,42	1,48

Tab.6

Für das d-Hyperfeinfeld H_d liegen keine Messungen vor. Mangels anderer Information wird angenommen, daß sich H_d um denselben Faktor $\xi = 0{,}75$ beim Übergang vom Metall ins freie Atom ändert wie H_{orb}:

$$H_d^{atom} \approx \frac{1{,}2 \cdot 10^6 G}{\xi} = 1{,}6 \cdot 10^6 G$$

Damit folgt für χ_d:

α	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2
$\chi_d \cdot 10^6$ [emu/mol]	18	21	23	26	29	31	33

Tab.7

Gemäß der Beziehung $\chi_{orb} \leq 2 \cdot \chi_d$ müßte der Fall $\alpha = 1{,}0$ ausgeschlossen werden, was aber in Anbetracht der Näherungen nicht vertretbar erscheint. Alle berechneten χ_d-Werte sind also bei $\chi_{orb} \approx 40 \cdot 10^{-6}$ als möglich anzusehen, sie entsprechen einem geringen bis mäßigen Verstärkungseffekt.

Man sieht, daß die Schlußfolgerungen aus Annahme 1 auch dann noch gültig bleiben, wenn man zum Grenzfall eines ganzen d-Lochs übergeht.

Ein Zugang zu den Anderson-Paramtern U und I erscheint möglich, wenn weitere Informationen über das Legierungssystem AgPt vorliegen, wie etwa Messungen der spezifischen Elektronenwärme oder KKR-Berechnungen [3] der Zustandsdichte und Wellenfunktionen.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde ein Meßplatz für Impuls-Kernresonanzuntersuchungen erstellt, wobei die Meßmöglichkeit an verschiedensten Kernen in Metallen und Legierungen ein wesentlicher Gesichtspunkt war.

Um die nötige Empfindlichkeit zu erzielen, wurde ein Supraleitungsmagnet besonderer Bauart eingesetzt, bei dem die Probe in einem Magnetfeld von 5,2 Tesla bei variablen Temperaturen von 1,2 - 300 K untersucht werden kann. Das Impulsspektrometer liefert Ausgangsleistungen von 1 - 3 kW, was zu H_1-Feldern von maximal 50 Gauss führte. Ein Prozeßrechner zusammen mit einem äußerst schnellen Digitaleingang (5 MHz) wurde zur Datenaufnahme- und Weiterverarbeitung entsprechend programmiert. Alle gängigen Impulsprogramme einschließlich der Doppelresonanzexperimente (sog. "SEDOR") sind an der NMR-Anlage möglich.

Die erreichte Empfindlichkeit läßt sich dadurch demonstrieren, daß das NMR-Spektrum von reinem Zink im festen Zustand erstmals gemessen werden konnte. Zn^{67} entzog sich bisher der Messung aufgrund der geringen Isotopenhäufigkeit, des großen Quadrupolmoments und der hexagonalen Gitterstruktur. Man findet sehr kleine axiale und isotrope Knight-Verschiebungen, was in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen an Magnesium und Cadmium steht, die ebenfalls hexagonal kristallisieren. Die große Quadrupol-Koppelkonstante $\frac{e^2qQ}{h}$ = 12 MHz entspricht den Ergebnissen von Mössbauer- und Kernquadrupolresonanz-Messungen.

An dem erstellten NMR-Meßplatz wurden Kernresonanzuntersuchungen an dem bisher so gut wie unbekannten Legierungssystem AgPt durchgeführt. Es war möglich, sowohl die Silber- wie die Platinresonanz zu finden, zum Teil sogar noch bei Konzentrationen von nur 0,5 at%. Im Temperaturbereich von 4,2 bis 60 K wurden die Knight-Verschiebung K, die Spin-Gitter- und die Spin-Spin-Relaxationszeiten T_1 und T_2 und die Echobreiten der Ag^{109}- und der Pt^{195}-Resonanz bei verschiedenen Legierungszusammensetzungen untersucht. Außerdem wurden an $Ag_{99}Pt_1$ und $Ag_{99,5}Pt_{0,5}$ SEDOR-Spektren und die Temperaturabhängigkeit von indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten bei platinreichen Legierungen gemessen. Bei allen untersuchten Legierungen wurde noch der Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität von 77 - 400 K bestimmt.

Einige der Legierungen sind laut Röntgenspektrum als metastabil einphasig zu bezeichnen, was auf die rasche Abschrekkung bei der Herstellung der Proben zurückzuführen ist. Entsprechende Versuche mit äußerst raschen Abschrecken aus der Schmelze (sog. "Splat-Cooling-Verfahren") an konzentrierten AgPt-Legierungen brachten zwar erste Erfolge, aber noch nicht die gewünschte Einphasigkeit. Der glatte Verlauf aller NMR- und Suszeptibilitäts-Daten spricht dafür, daß es keinerlei Anzeichen für die Ausbildung von mikrokristallinen Clustern gibt.

Die auf der platinreichen Seite des Legierungssystems gemessene Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit von K und χ stimmt fast vollständig mit den entsprechenden Daten für PtAu und PtCu überein. Verantwortlich hierfür ist vermutlich die Änderung der Zustandsdichte beim Legieren. Eine quantitative Auswertung scheint beim jetzigen Stand der Theorie nicht möglich. Die indirekte Spin-Spin-Kopplungskonstante aus den Ruderman-Kittel-Oszillationen zeigt bis etwa 45 K eine schwache Temperaturabhängigkeit.
Auf der Ag-reichen Seite des Legierungssystems wurde die Interpretation mit Hilfe des Modells der Streuung freier Leitungselektronen an der (Platin)-Verunreinigung durchgeführt. Ein Versuch, die Änderung der Knight-Verschiebung aus einer Streuung am Potentialtopf zu berechnen, liefert zwar die richtige Größenordnung, aber das falsche Vorzeichen. Dies liegt daran, daß Resonanzstreueffekte in einer Rechnung nur schwer zu berücksichtigen sind, wenn die Potentialstreuung nicht zu vernachlässigen ist. Daher wurde die Abschirmladung durch einen Satz semi-empirischer Phasenverschiebungen beschrieben, der auf graphischem Weg aus Knight-Verschiebung, SEDOR-Spektrum, elektrischem Restwiderstand und Ladungsneutralität gewonnen wurde. Es ergab sich, daß die d-Schale des Platins nicht aufgefüllt ist, sondern $0{,}33 \pm 0{,}07$ d-Löcher enthält. Diese nur geringfügig niedrigere Zahl von d-Löchern als im Platin-Metall stimmt mit ähnlichen Befunden an AgPd oder CuNi überein und läßt sich qualitativ mit Befunden von CPA-Rechnungen verstehen.

Die Phasenverschiebungen bei AgPt gegenüber AgPd zeigen einen erhöhten Anteil von s- und d-Streuung auf Kosten des p-Anteils.

Aus der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Ag- und Pt-Knight-Verschiebung entnimmt man, daß im wesentlichen nur die 1. Nachbarschale eines Platin-Atoms von der Störung betroffen ist. Die Abschirmung des Pt-Atoms ist also ziemlich kurzreichweitig, was dazu führt, daß selbst bei 10 at% Pt in Ag noch von verdünnten Legierungen gesprochen werden kann. Gezeigt wurde auch, daß das SEDOR-Spektrum vermutlich dem 1. Satelliten zuzuordnen ist.

Ausgehend von einem Anderson-Hamilton-Operator und einem Modell von Dworin und Narath wurde eine Analyse der Platin-NMR-Parameter durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die Knight-Verschiebung zum überwiegenden Teil ein reiner s-Effekt ist und sich d-Spin und Bahnanteile annähernd kompensieren.
Die Spin-Gitter-Relaxationszeit wird fast vollständig von s-Termen beschrieben, d-Effekte spielen fast keine Rolle.

10. ANHANG A

Zink-NMR

In aller Kürze sollen hier noch die wesentlichen Ergebnisse der NMR-Messungen an metallischem, festem Zink (Zn^{67}) aufgeführt werden.

Bei 4,2 K konnte ein maximales Signal-Rausch-Verhältnis von etwa 3 : 1 erzielt werden. Wenn es nicht gelingt, hier entscheidend empfindlicher zu messen, dürften temperaturabhängige Untersuchungen nur schwer möglich sein.
Die Echobreite ($2 \cdot T_2^*$) betrug ca. 25 µsek und erklärt sich aus einer starken Verteilung der lokalen Felder. Die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 ist mit $T_2 = 58 \pm 2$ msek auffallend lang, was an der starken Quadrupolverbreiterung und der daraus entstehenden Entkopplung der Spins, d.h. einem Verbot von Spin-Flip-Prozessen liegen dürfte.

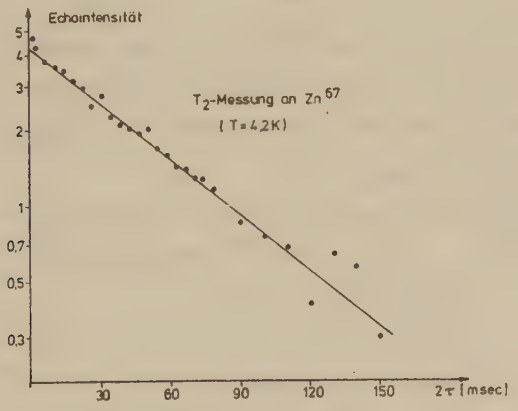


Abb. 58

Abb. 58 zeigt einen streng exponentiellen Abfall, entsprechend einer Lorentzlinie.

Ein Spin-Echo-Profil von Zn^{67} ist in Abb. 59 zu sehen:

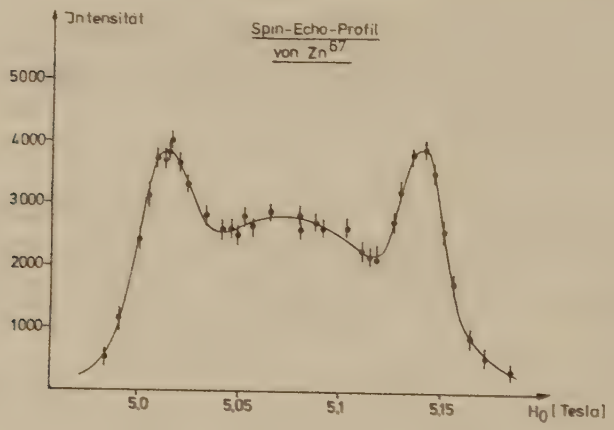


Abb. 59

Die Linienform läßt sich einem Quadrupoleffekt 2. Ordnung zuschreiben (d.h. dem $+1/2 \longleftrightarrow -1/2$ Übergang), wobei die Aufspaltung der Linie ein Maß für die Quadrupol-Kopplungskonstante ist. [154] Die Analyse ergab, daß Effekte höherer Ordnung nicht berücksichtigt zu werden brauchen. Nicht vernachlässigt werden dürfen hingegen die Einflüsse durch anisotrope Knight-Verschiebung, die im hexagonalen Gitter des Zinks auftreten.

Die Auswertung folgt im wesentlichen dem Vorgehen von Jones et al [155] und Creel et al [156] (näheres siehe [157]):

$$K_{iso} = 0,1 \pm 0,1\ \%$$

$$K_{ax} \approx 0$$

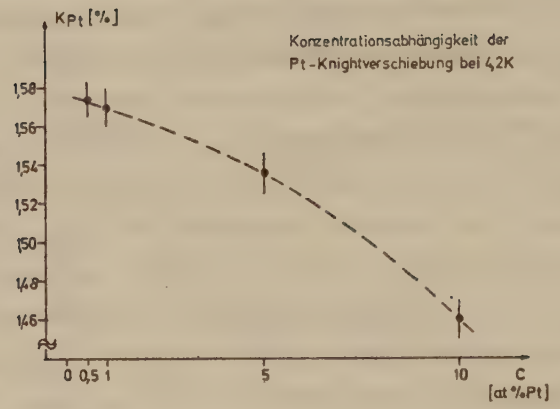
$$\frac{e^2qQ}{h} = 12 \pm 0,5\ \text{MHz}$$

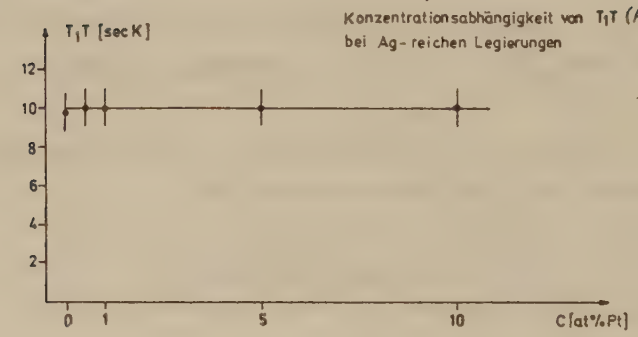
Der Wert für die isotrope Knight-Verschiebung K_{iso} liegt in der gleichen Größenordnung wie bei Cadmium und Magnesium, die ebenfalls hexagonale Gitterstruktur besitzen. K_{iso} ist etwas geringer, als bisherige Schätzungen angenommen haben [158] und weicht deutlich vom Wert im flüssigen Zink (+0,36 %) ab. Dies deutet auf eine starke Temperaturabhängigkeit hin, wenn man voraussetzt, daß K_{iso} am Schmelzpunkt nicht einen Sprung macht, der um ein Vielfaches größer ist als für alle anderen Elemente. Damit scheint Zink dieselbe interessante Temperaturabhängigkeit der Knight-Verschiebung wie Cadmium aufzuweisen [159] (was dort in einer Reihe von Veröffentlichungen ausführlich diskutiert wurde und worauf hier nicht weiter eingegangen werden soll).

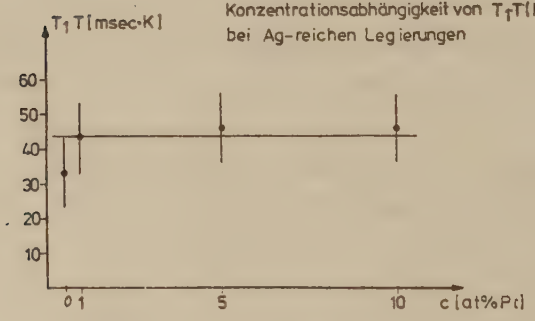
Für die Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 liegt bis jetzt nur ein reichlich grober Meßwert vor:

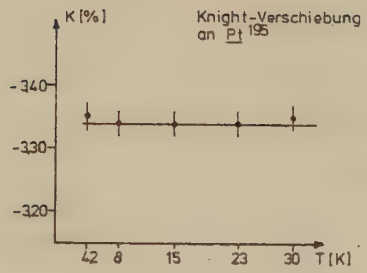
$$T_1 \ (4{,}2 \text{ K}) \approx 400 \pm 250 \text{ msek}$$

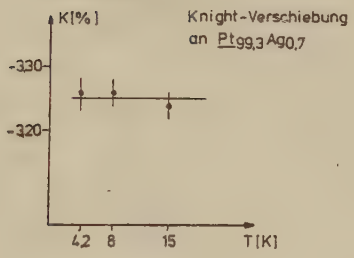
10. ANHANG B

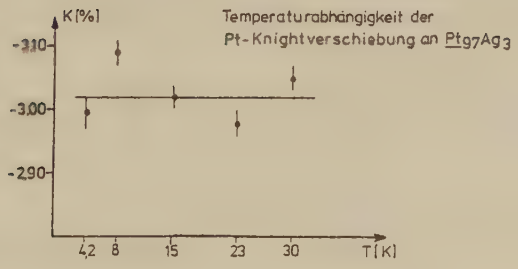

K_{Pt} [%]
Konzentrationsabhängigkeit der
Pt-Knightverschiebung bei 4,2K
1,58
1,56
1,54
1,52
1,50
1,48
1,46
0 0,5 1 5 10 C
[at%Pt]

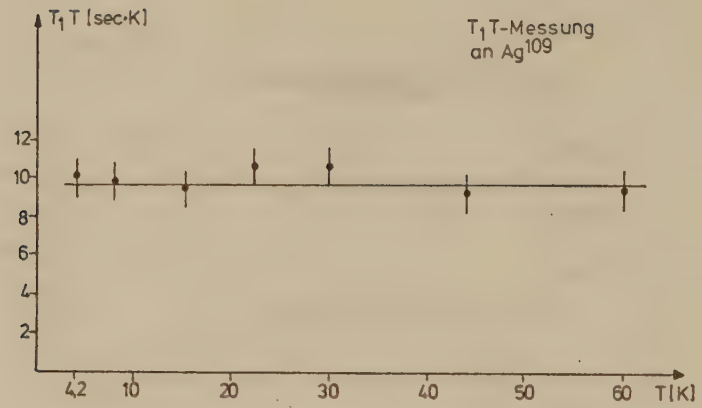

T_1T [sec K]
Konzentrationsabhängigkeit von T_1T (Ag)
bei Ag-reichen Legierungen
12
10
8
6
4
2
0 1 5 10 C[at%Pt]

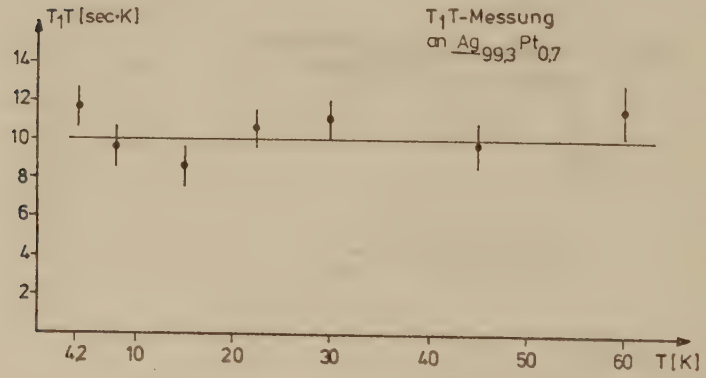

T_1T [msec·K]
Konzentrationsabhängigkeit von T_1T(Pt)
bei Ag-reichen Legierungen
60
50
40
30
20
10
0 1 5 10 c [at%Pt]

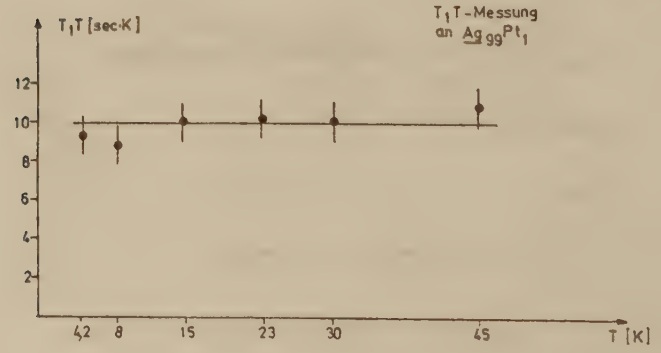

K [%]
Knight-Verschiebung
an Pt 195
-3,40
-3,30
-3,20
4,2
8
15
23
30
T [K]

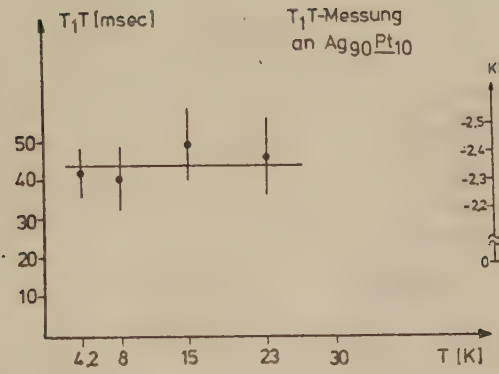

K [%]
Knight-Verschiebung
an Pt99,3 Ag0,7
-3,30
-3,20
4,2
8
15
T [K]

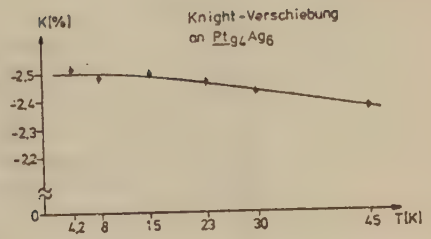

K [%]
Temperaturabhängigkeit der
Pt-Knightverschiebung an Pt97Ag3
-3,10
-3,00
-2,90
4,2
8
15
23
30
T [K]

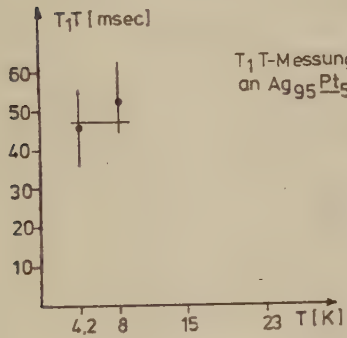

T_1T [sec·K]
T_1T-Messung
an Ag^{109}
12
10
8
6
4
2
4,2
10
20
30
40
50
60
T[K]

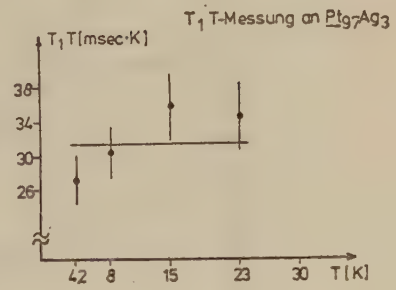

T_1T [sec·K]
T_1T-Messung
an $\underline{Ag}_{99,3}Pt_{0,7}$
14
12
10
8
6
4
2
4,2
10
20
30
40
50
60
T[K]

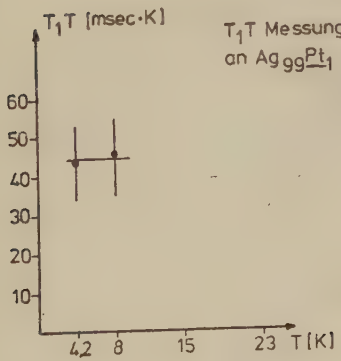

T_1T [sec·K]
T_1T-Messung
an $\underline{Ag}_{99}Pt_1$
12
10
8
6
4
2
4,2
8
15
23
30
45
T [K]

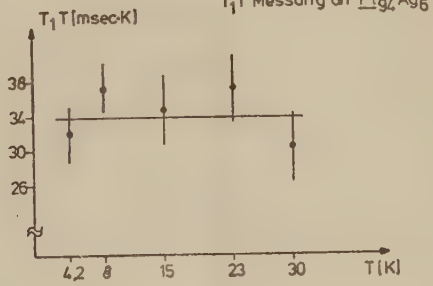

T1T [msec]
T1T-Messung
an Ag90Pt10
50
40
30
20
10
4.2
8
15
23
30
T [K]

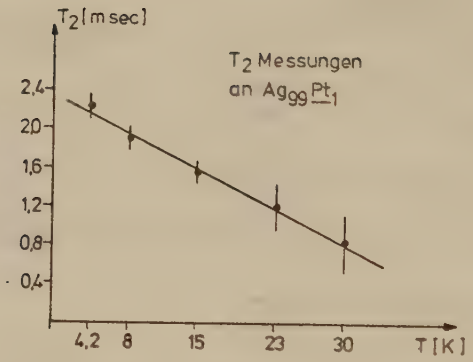

K[%]
Knight-Verschiebung
an Pt94Ag6
-2.5
-2.4
-2.3
-2.2
0
4.2
8
15
23
30
45
T[K]

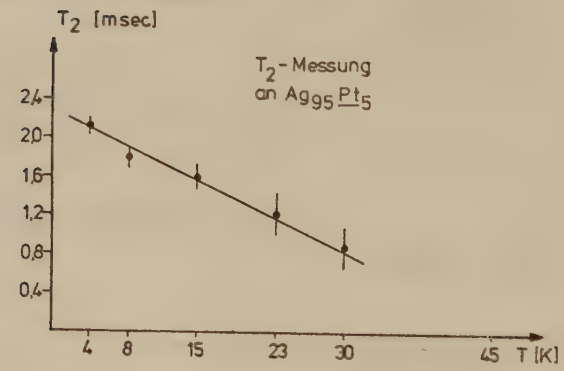

T1T [msec]
T1T-Messung
an Ag95Pt5
60
50
40
30
20
10
4.2
8
15
23
T [K]

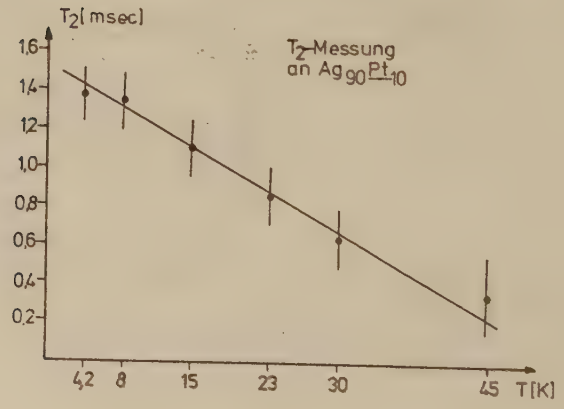

T1T-Messung an Pt97Ag3
T1T[msec·K]
38
34
30
26
4.2
8
15
23
30
T[K]


T1T [msec·K]
T1T Messungen
an Ag99Pt1
60
50
40
30
20
10
4.2
8
15
23
T [K]

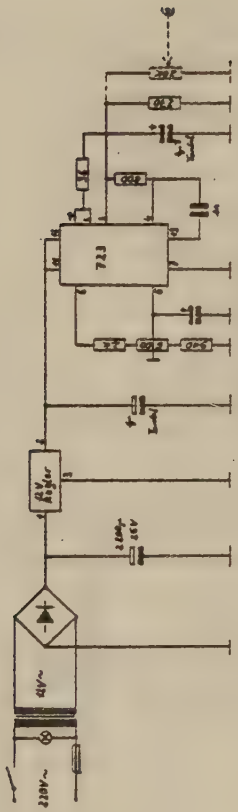

T1T Messung an Pt94Ag6
T1T[msec·K]
38
34
30
26
4.2
8
15
23
30
T[K]


T2 [msec]
T2 Messungen
an Ag99 Pt1
2,4
2,0
1,6
1,2
0,8
0,4
4,2
8
15
23
30
T [K]

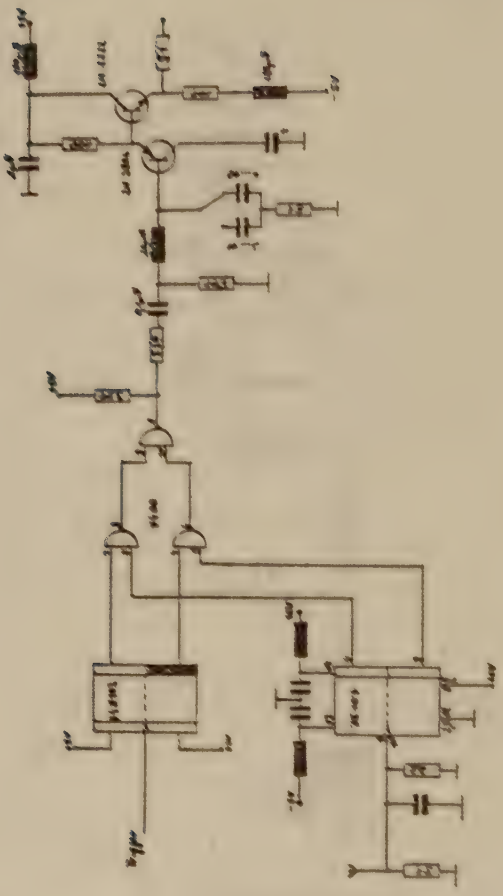

T2 [msec]
T2 - Messung
an Ag95 Pt5
2,4
2,0
1,6
1,2
0,8
0,4
4
8
15
23
30
45
T [K]


T2 [msec]
T2-Messung
an Ag90 Pt10
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
4,2
8
15
23
30
45
T [K]

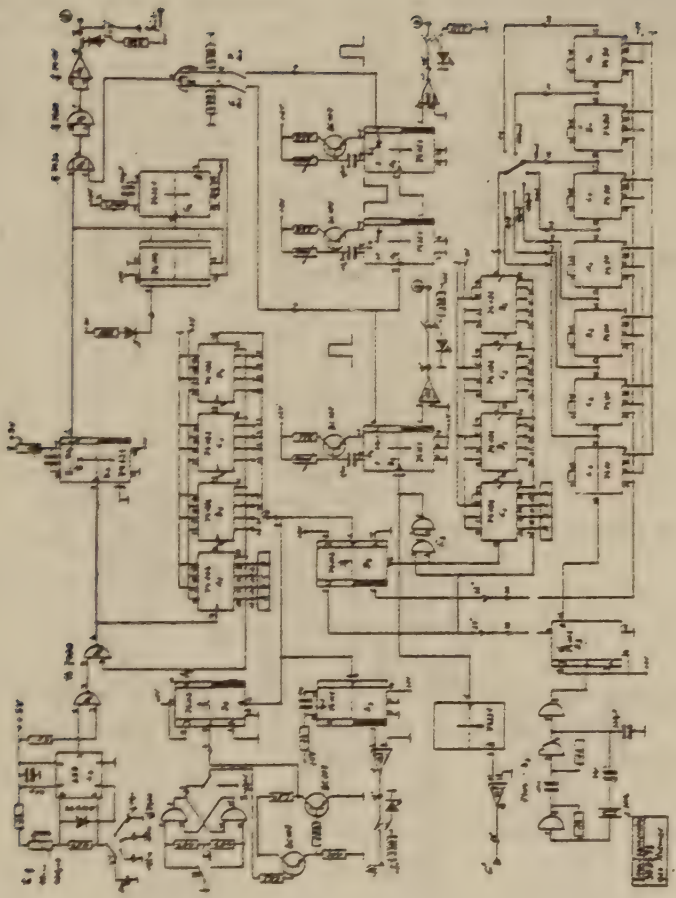
11. ANHANG C



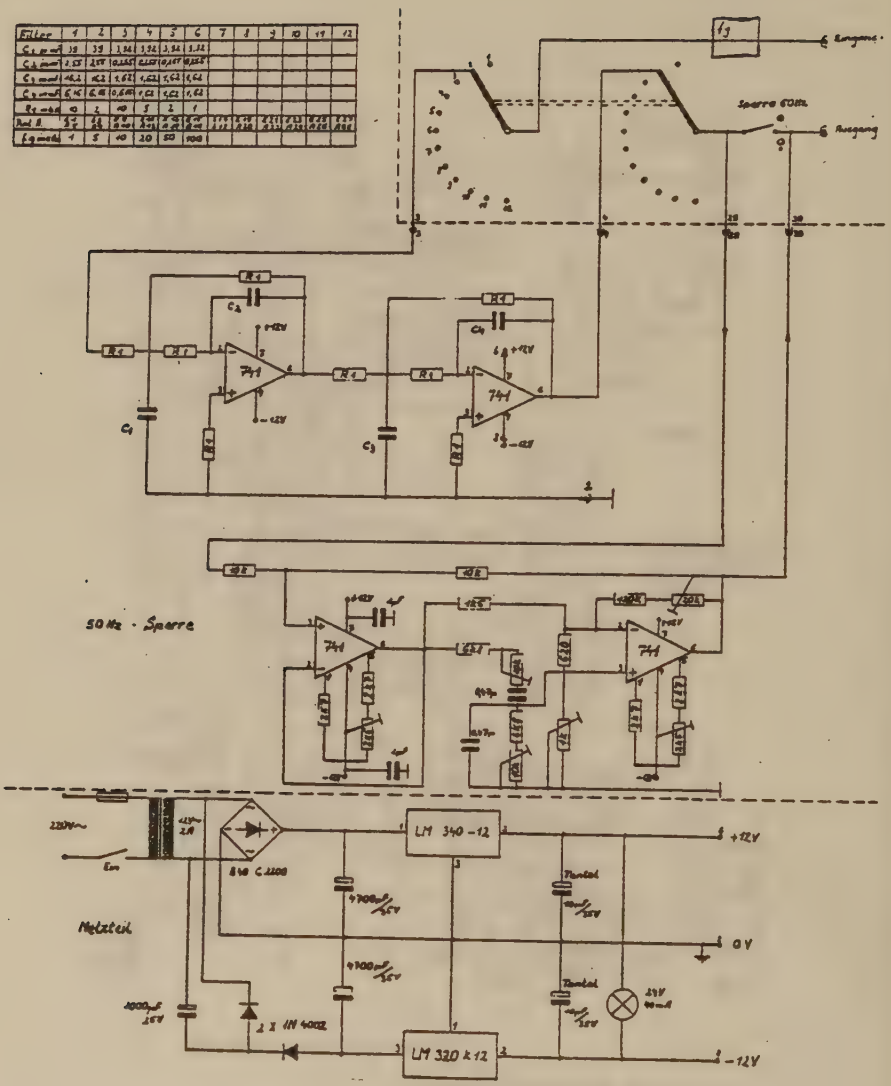
C.1 SWEEPER



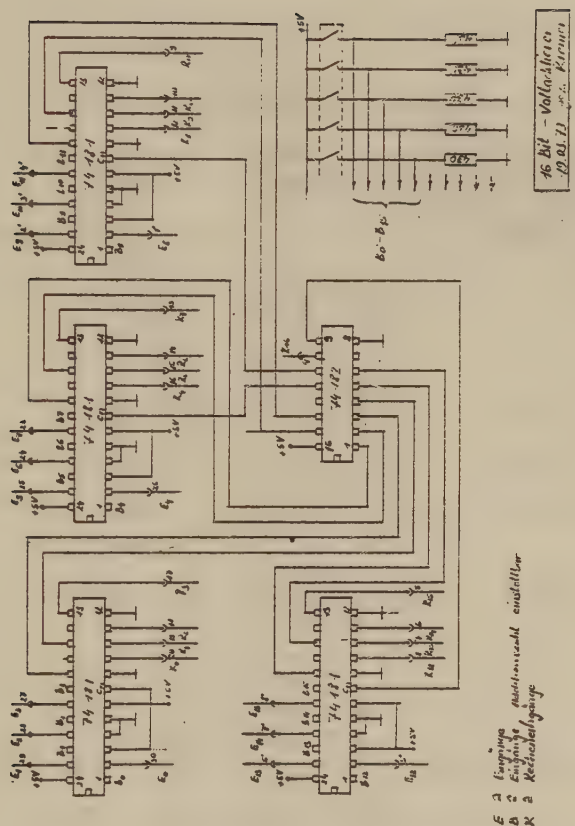
C 2 PAPS - Elektronik



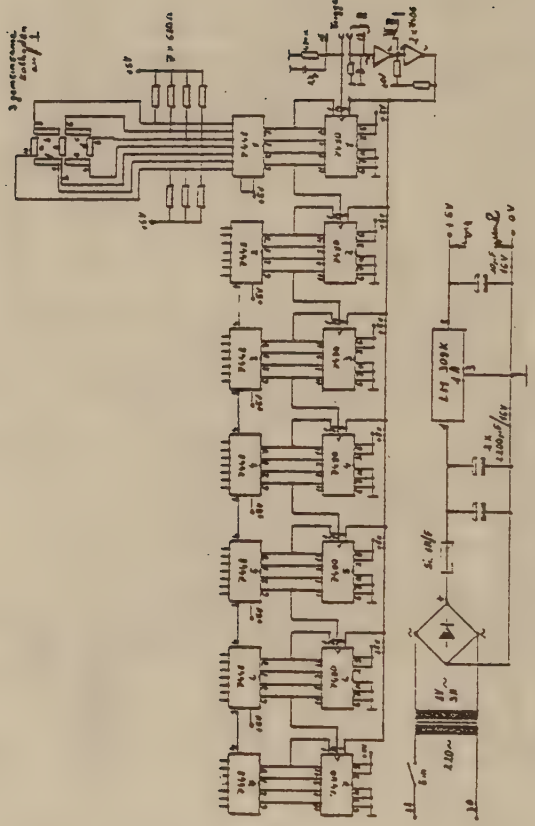
C 3 PULSGENERATOR



C4 BUTTERWORTH-FILTER


16 Bit - Volladdierer
74 181
74 182
A0 - A15
B0 - B15
E = Eingang
A = Ausgang
X = Rechenfunktionen einstellbar

C 5 Addierer



C 6 IMPULSZÄHLER

12. LITERATURVERZEICHNIS

1 A.Narath, CRC Review in Solid State Physics, 2,1(1972)

2 W.M. Temmermann, B.L.Gyorffy, G.M.Stocks, Metal Physics 8,2461(1978)

3 R.Krieger, J.Voitländer, Z.Naturforsch., im Druck

4 F.Y.Fradin, D.D.Kölling, A.J.Freeman, T.J.Watson-Yang, Phys.Rev. B12,5570(1973)

5 P.Brill, J.Voitländer, Z.Phys. B20, 369(1975)

6 H.T.Weaver, R.K.Quinn, Phys.Rev. B10,1816(1974)

7 H.Alloul, Metal Phys. 4,1501(1974)

H.Launois, H.Alloul, Sol.Stat.Comm. 7,525(1969)

H.Alloul, H.Launois, J.Appl.Phys., 41,923(1970)

8 C.P.Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", Harper und Row Publ, N.Y., 1963

9 A.Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, 1961

10 T.C.Farrar, E.D.Becker, "Pulse and Fourier Transform NMR", Academic Press, N.Y., 1971

11 T.Moriya, Progr.Theor.Phys.(Kyoto) 16,23(1956)

12 W.D.Knight,Sol.Stat.Phys. 2,93(1956)

13 C.H.Townes, C.Herring, W.D.Knight, Phys.Rev. 77,852(1950)

14 N.Bloembergen, T.J.Rowland, Acta Met. 1,731(1953) + 3,74(1955)

15 T.J.Rowland, J.Phys.Chem.Sol. 7,95(1958)

16 A.M.Clogston, V.Jaccarino, Y.Yafet, Phys.Rev. 134, A650(1964)

17 M.Shaham, U.El-Hanany, D.Zamir, Phys.Rev. B17,3513(1978)

18 A.Narath, Phys.Rev. 163,232(1967)

19 G.C.Carter, Bennett, D.J.Kahan, "Metallic Shifts in NMR", Pergamon Press, 1977

20 Y.Yafet, V.Jaccarino, Phys.Rev. 133,A1630(1964)

21 J.Korringa, Physica, 16,601(1950)

22 E.Stoner, Phil.Mag. 21,145(1936)

23 S.Foner, "Magnetism", Gordon and Breach, 1976

24 A.Narath, J.Appl.Phys. 41,1122(1970)

25 D.E.Kaplan, E.L.Hahn, J.Phys.Rad. 19,821(1958)

26 J.B.Boyce, Dissertation, Illinois, Urbana, 1972

27 A.Narath, Phys.Rev. 165,506(1968) + 175,696(1968)

28 H.A.Meinke, "Theorie der Hochfrequenzschaltungen", Oldenbourg Verlag, 1951

29 P.Brill, Dissertation, Universität München, 1972

30 L.v.Azaroff, M.J.Bürger, "The Powder Method in X-Ray Cristallography", McGraw Hill, 1958

31 M.Hansen, "Constitution of Binary Alloys", McGraw Hill, 1958

32 O.A.Novikova, A.A.Rudnitskii, J.Inorg.Chem., II,1840 (1957)

33 C.H.Johannson, J.O.Linde, V,6,Ann.Phys. 458(1930)

34 A.Schneider, U.Esch, Z.Elektrochemie, 49,72(1943)

35 W.Klement, H.L.Luo, Trans.Met.Soc.Aime, 227,1253(1963)

36 H.Jones, Rep.Prog.Phys., 36,1425(1973)

37 R.C.Ruhl, Mat.Sci.Eng., 1,313(1966)

38 W.Warlimont, Z.Metallk., 69,212(1978)

39 A.K.Sinha, B.C.Giessen, D.E.Polk, "Treatise on Solid State Chemistry", Vol. 39

40 "Rapidly Quenched Metals", MIT Press + Elsevier, 1976

41 J.Abart, Dissertation, Universität München, in Vorbereitung

42 A.Narath, Sol.Stat.Comm. 10,521(1972)

43 L.H.Bennett, Phys.Rev. B18,2027(1978)

44 R.Hasegawa et al, Sol.Stat.Comm. 20,1035(1976)

45 A.Narath, Phys.Rev. 163,232(1967)

46 A.Narath, H.T.Weaver, Phys.Rev. 175,373(1968)

47 M.A.Ruderman, C.Kittel, Phys.Rev. 96,99(1954)

48 H.Alloul, Dissertation, Paris, 1968

49 A.Narath, Phys.Rev. 162,320(1967)

50 M.L.Büss, G.L.Petersen, Rev.Sci.Instr. 49,1151(1978)

51 E.Fukushima, S.B.W.Röder, J.Magn.Res. 33,199(1979)

52 D.I.Hoult, Progress in NMR Spectroscopy, 12,41(1978)

53 Chr.Bräuchle, Dissertation, Universität München, 1978

54 W.Lorenz, Frequenz, 24,20(1970)

55 K.W.Gray, W.N.Hardy, J.D.Noble, Rev.Sci.Instr., 37, 587(1966)

56 R.A.McKay, D.E.Wössner, J.Sci.Instr., 43,838(1966)

57 I.J.Lowe, C.E.Tarr, J.Sci.Instr. 1,320 + 604(1968)

58 T.S.Stakelon, D.M.Follstaedt, Rev.Sci.Instr. 49,45(1978)

59 V.R.Cross, R.K.Hester, J.S.Waugh, Rev.Sci.Instr. 47, 1486(1976)

60 H.Meinke, F.W.Gundlach, "Taschenbuch der Hochfrequenztechnik", Springer-Verlag(1968)

61 Anleitung Bruker-Spektrometer, Fa. Bruker

62 E.J.Foster, IEEE Trans. on Audio, 13,104(1965)

63 H.Kabza, Dissertation, Universität München, in Vorbereitung

64 J.Abart, Diplomarbeit, Universität München, 1976

65 R.Bucklisch, D.Ploumbidis, Phys.Rev. B17,4160(1978)

66 A.L.Kerlin, J.A.McNeil, Sol.Stat.Comm. 27,757(1978)

67 L.Bennett, R.W.Mebs, R.E.Watson, Phys.Rev. B171,611(1968)

68 T.J.Rowland, Phys.Rev. 125,459(1962)

69 T.J.Rowland, Phys.Rev. B119,900(1960)

70 R.L.Odle, C.P.Flynn, Phil.Mag. 13,699(1966)

71 E.Daniel, Dissertation, Paris, 1959

72 A.Blandin, E.Daniel, J.Phys.Chem.Sol. 10,126(1959)

73 A.Blandin, E.Daniel, J.Friedel, Phil.Mag. 4,180(1959)

74 J.B.Boyce, C.P.Slichter, Phys.Rev. B13,379(1976)

75 T.J.Aton, C.P.Slichter, Phys.Rev. B18,3377(1979)

76 W.Grant, Dissertation, Bloomington, Indiana, 1974

77 G.Grüner, Adv.Phys. 23,941(1974)

78 G.Grüner, M.Minier, Adv.Phys. 26,231(1977)

79 L.J.Schiff, "Quantum Mechanics", McGraw Hill Book Comp. 1949

80 A.Messiah, "Quantum Mechanics", North Holland Publ. Comp., 1962

81 F.Calogero, "Variable Phase Approach to Potential Scattering", Acad.Press, 1967

82 M.T.Beal-Monod, Phys.Rev. 164,360(1967)

83 K.Tompa, J.Phys.Chem.Sol. 33,163(1972)

84 T.J.Shiotani, Dissertation, Urbana, Illinois, 1966

85 R.Nevald, G.Petersen, Metal Phys. 5,1778(1975)

86 J.R.Asik, M.A.Ball, C.P.Slichter, Phys.Rev. B181, 645 + 662(1969)

87 D.Beaglehole, Phys.Rev. B14,341(1976)

88 D.Sang, A.Myers, Metal Phys. 6,545(1976)

89 P.Leonard, Metal Phys. 4,513(1974)

90 I.P.Host, Dissertation, University of Warwick, 1971

91 F.J.Blatt, Phys.Rev. 108,285(1957)

92 Ch.Gerthsen, "Physik", Springer-Verlag, N.Y., 1966

93 P.W.Anderson, Phys.Rev. 124,41(1961)

110 J.J.Vuillemin, Phys.Rev. 144,396(1966)

111 J.S.Dugdale, A.M.Guenault, Phil.Mag. 13,503(1966)

112 W.Wanzl, Dissertation, Universität Münster, 1973

113 K.Asayama, J.Phys.Soc.Japan 18,1727(1963)

S.Kobayashi, K.Asayama, J.Itoh, J.Phys.Soc.Japan 18,1735(1963)

114 N.D.Lang, H.Ehrenreich, Phys.Rev. 168,605(1968)

115 Lasseter, Soven, Phys.Rev. B8,2476(1973)

116 G.M.Stocks, R.W.Williams, J.S.Faulkner, Metal Phys. 3,1688(1973)

117 S.Kirkpatrick, B.Velicky, H.Ehrenreich, Phys.Rev. B1,3250(1970)

118 G.Ertl, K.Wandelt, Phys.Rev.Lett. 29,218(1972)

G.Ertl, K.Wandelt, Ber. Bunsenges. 79,1101(1975)

119 J.E.van Dam, Dissertation, Universität Leiden, 1973

120 J.E.van Dam, O.K.Andersen, Sol.Stat.Comm. 14,645(1974)

121 D.W.Budworth, F.E.Hoare, J.Preston, Proc.Roy.Soc. A257,250(1966)

122 N.Inoue, T.Sugawara, J.Phys.Soc.Japan, 44,440(1978)

123 S.Foner, R.Doclo, E.J.McNiff jr., J.Appl.Phys. 39, 551(1968)

124 W.D.Weiss, R.Kohlhaas, Z.Angew.Phys. 23,175(1967)

125 A.J.Manuel, J.M.P.St.Quinton, Proc.Roy.Soc. A273, 412(1963)

126 W.D.Weiss, H.Witte, "Magnetochemie", Verlag Chemie, 1973

127 S.Foner, D.Doclo, E.J.McNiff jr., J.Appl.Phys. 39, 551(1968)

128 J.R.Schrieffer, J.Appl.Phys. 39,642(1968)

129 W.Sänger, J.Voitländer, Z.Phys. B30,13(1978)

130 P.Brill, J.Voitländer, Z.Natf. 24A,1(1969)

131 W.Sänger, J.Voitländer, in Vorbereitung

132 D.J.Lam, K.M.Myles, J.Phys.Soc.Japan 21,1503(1966)

133 C.Froidevaux, F.Gautier, I.Weisman, Proc.Int.Conf.Mag. 390(1964)

134 Asano, Hamasaki, in Vorbereitung

135 J.Itoh, K.Asayama, S.Kobayashi, Proc.Coll.Ampère 13, 162(1964)

136 S.S.Dharmatti, V.Udayashankar Rao, R.Vijayaraghavan, Proc.Int.Conf.Mag. 393(1964)

137 J.D.Weisman, W.D.Knight, Phys.Rev. 169,373(1968)

138 R.E.Walstedt, M.W.Dowley, E.L.Hahn, C.Froidevaux, Phys.Rev.Lett. 8,406(1962)

139 J.Butterworth, Phys.Rev.Lett. 8,423(1962)

140 A.Narath, H.T.Weaver, J.Phys., Coll C1, 32,992(1971)

141 W.G.Henry, J.L.Rogers, Phil.Mag. 1,223(1956)

142 M.Garber, W.G.Henry, H.G.Hoeve, Can.J.Phys. 38,1595(1960)

143 C.M.Hurd, J.Phys.Chem.Sol. 27,1371(1966)

144 E.W.Pugh, F.M.Ryan, Phys.Rev. 111,1038(1968)

145 A.Narath, A.T.Fromhold jr., E.D.Jones. Phys.Rev. 144, 428(1966)

146 A.Narath, J.Appl.Phys. 39,553(1968)

147 R.J.Snodgrass, Phys.Rev. B3,3738(1971)

148 A.Narath, D.C.Barham, Phys.Rev. B7,2195(1973)

149 J.O.Linde, Ann.Phys. V, 219(1932)

150 A.J.Barber, A.D.Caplin, Metal Phys. 5,679(1975)

151 J.A.Campbell, Sol.Stat.Comm. 9,301(1971)

152 J.B.Ketterson, L.R.Windmiller, Phys.Rev. B2,4813(1970)

153 C.M.Place, P.Rhodes, J.Appl.Phys. 39,1282(1968)

154 F.Seitz, D.Turnbull, "Solid State Physics", Vol. 5, 321-438

155 W.H.Jones, T.P.Graham, R.G.Barnes, Phys.Rev. 132A, 1898(1963)

156 R.B.Creel, S.L.Segel, R.J.Scheinberger, R.G.Barnes, D.R.Torgeson, J.Chem.Phys. 60,2310(1974)

157 H.Herberg, J.Abart, J.Voitländer, in Vorbereitung

158 L.H.Bennett, Phys.Rev. 150,418(1966)

L.H.Bennett, R.E.Watson, G.C.Carter, J.Res.NBS, 74A, 569(1970)

159 R.V.Kasowski, Phys.Rev. 187,891(1969)

R.V.Kasowski, Phys.Rev.Lett. 22,1001(1969)

L E B E N S L A U F

16.06.1949	Geboren in Augsburg
1955 - 1959	Besuch der Grundschule in Augsburg
1959	Übertritt an das Holbein-Gymnasium in Augsburg
1968	Abitur
WS 1968/69	Beginn des Physikstudiums an der Ludwig-Maximilian-Universität München
29.10.1970	Vordiplom-Prüfung in Physik
1971 - 1973	Diplom-Arbeit bei Prof. Rollwagen am Physikalischen Institut der Universität München
28.02.1974	Diplomprüfung
Seit 1974	Bearbeitung des vorliegenden Themas bei Prof. Dr. J. Voitländer am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

Offsetdruck
GmbH & Co. KG.

M. SCHADEL

86 Bamberg Hohe-Kreuz-Str 9b

Tel. 0951/54414 + 58461